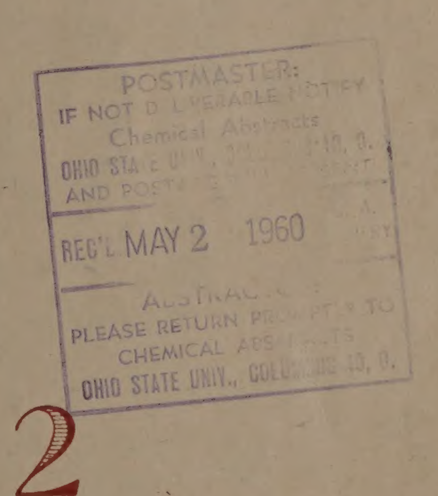
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



2
ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 2/III-1960 г. Т-03322 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $7^1/_4$
Печ. л. 19,86+3 вклейки Уч.-изд. 20,9 Тираж 3240 Заказ 3807

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Н. А. ТОРОПОВ и *И. А. БОНДАРЬ*

СИЛИКАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ La_2O_3—SiO_2

Изучение свойств редкоземельных элементов, их взаимодействия друг с другом и с другими элементами, использование их в различных областях народного хозяйства особенно развивается в последнее время как за границей, так и в Советском Союзе [1—4]. В зарубежной печати много работ посвящено изучению химии, металлургии, вопросам разделения и применения редкоземельных элементов, а также представлены перспективы развития этой области науки. Так, Государственный горный департамент США наметил большую программу фундаментального исследования огнеупорных свойств редкоземельных окислов отдельно и в комбинации с другими окислами [5]. Изучение диаграмм состояния систем, содержащих окислы редкоземельных элементов, представляет собой новый раздел физической химии силикатов.

Как следует из обзора литературы, взаимодействие кремнезема с окислами редкоземельных элементов практически не изучено. В Институте химии силикатов намечена большая программа работ по изучению диаграмм состояния систем, содержащих кремнезем и окислы редких и рассеянных элементов и исследование физических и физико-химических свойств кристаллических и стеклообразных фаз этих систем. Целью этой работы является изучение диаграммы состояния двойной системы La_2O_3 — SiO_2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

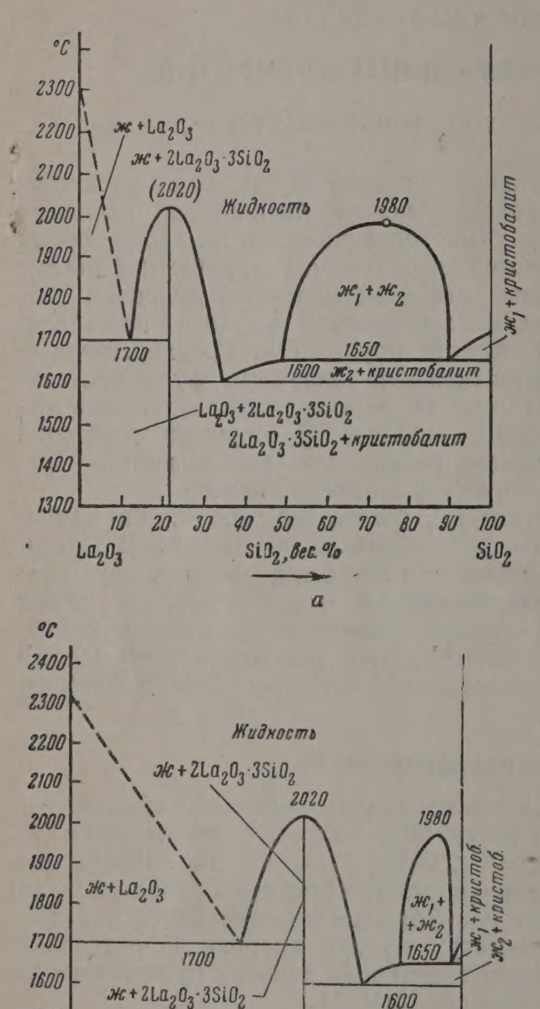
Для приготовления образцов применялись следующие материалы: кремнезем в виде тонкого порошка (99,90% SiO_2) и окись лантана, содержащая до 0,7% примесей (Nd_2O_3, CeO_2, PrO_2, Ca, Fe). Получение однородных проб, а также закалка и отжиг образцов проводились по методике, описанной нами ранее [6]. Образцы исследовались под микроскопом и при помощи рентгеноструктурного анализа. Определение показателей преломления высокопреломляющих веществ производилось нами на модернизированном микроскопе МИС-11.

Учитывая возможность изменения валентности у лантана при высоких температурах в токе аргона, степень восстановления La_2O_3 до LaO контролировалась двумя способами: 1) прокаливанием образца, подвергавшегося нагреванию в микропечи, в трубчатой печи, и определением привеса образца (при этом LaO переходит в La_2O_3); 2) применением объемного метода (окисление LaO до La_2O_3 раствором перманганата и титрование щавелевой кислотой). Как показали опыты, содержание LaO в пробе из чистой окиси лантана после ее нагревания небольшое и увеличивалось с ростом температуры:

При 1800° — 0,15 вес. %
» 1900° — 0,30 »
» 2000° — 0,50 »
» 2100° — 0,65 »

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Общий вид полученной нами диаграммы состояния системы La_2O_3 — SiO_2 представлен на фиг. 1,*а, б*. Как видно из фиг. 1, в системе образуется химическое соединение состава $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (78,3 вес.% La_2O_3, 21,7 вес.% SiO_2) и имеет место расслаивание*. На диаграмме состояния системы имеются две эвтектики: одна образуется между окисью лантана и соединением $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ при температуре 1700° и составе 87,5 вес.% (56,3 мол.%) La_2O_3 и 12,5 вес.% (43,7 мол.%) SiO_2; вторая — между соединением $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и кристобалитом при температуре 1600° и составе 65 вес.% (24,7 мол.%) La_2O_3 и 35 вес.% (75,3 мол.%) SiO_2.

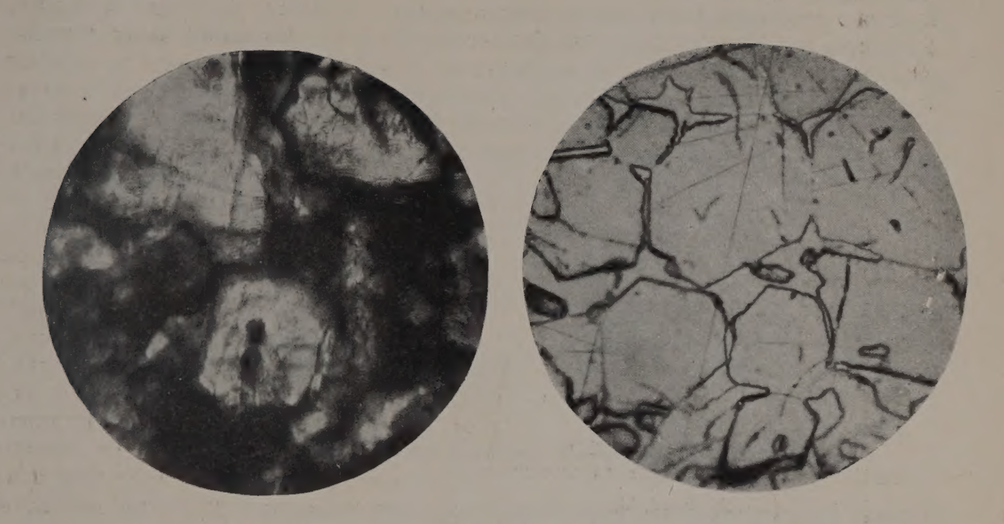


Фиг. 1. Диаграмма состояния системы La_2O_3—SiO_2:
а — в вес. %; *б* — в мол. %

Соединение $2La_2O \cdot 3SiO_2$. Установленное в системе соединение $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ плавится без разложения при температуре 2020±50°. Быстрая кристаллизация из расплава этого силиката не позволяет закалить расплав соответствующего состава в виде стекла. Соединение $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ характеризуется гексагональной сингонией. На фиг. 2,*а,б* представлена микрофотография его кристаллов. Силикат лантана выделяется в форме шестиугольных пластинок с белой и оранжевой интерференционной окраской в поляризованном свете в тонких шлифах. Среднее значение показателя преломления кристаллов этого соединения равно 1,85±0,05. Микротвердость, определенная на приборе ПМТ-3, соответствует значению в 655 *кг/мм²*, что, примерно, отвечает твердости апатита (536 *г/мм²*) и альбита (795 *г/мм²*). По шкале Мооса это соответствует значениям 5 (апатита) и 6 (альбита).

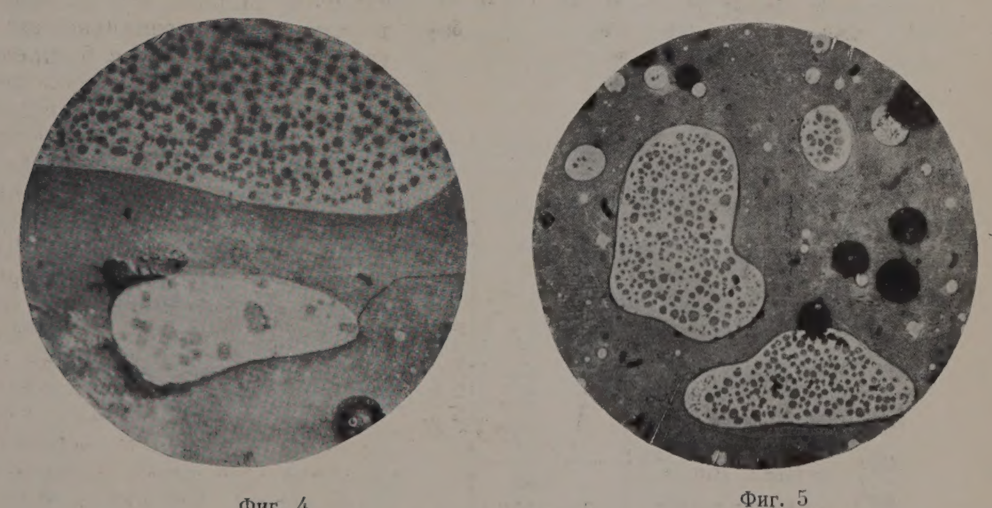
На фиг. 3 показана рентгенограмма $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$, полученная с применением ионизационной съемки, а в таблице приведены расчетные данные этой рентгенограммы. Параметры элементарной ячейки $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ($La_4Si_3O_{12}$) име-

* В настоящее время в системе установлено еще два соединения $La_2O_3 \cdot SiO_2$ с показателями преломления: $n_D = 1{,}875$; $n_p = 1{,}855$; $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с показателями преломления: $n_D = 1{,}762$; $n_P = 1{,}752$.



а *б*

Фиг. 2. Микрофотографии кристаллов соединения $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$:
а — свет проходящий, × 320; *б* — свет отраженный, × 320

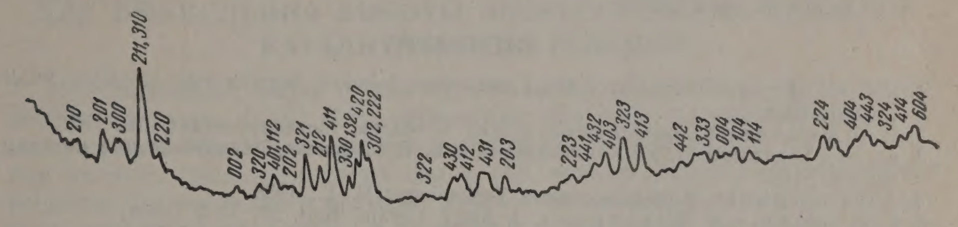


Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 4 и 5. Микрофотографии, показывающие образование двух стекол:
4—60% La_2O_3, 70% SiO_2, 1700°; *5* — 20% La_2O_3, 80% SiO_2, 1800°

ют следующие значения: a=11,23 кХ, c=4,674 кХ, c/a=0,42. Плотность, определенная при помощи пикнометра в керосине, равна 5,31 *г/см*³.

Как показали расчеты, в элементарной ячейке содержатся 2 молекулы этого соединения и плотность его, полученная на основании рентгенографических данных, равна 5,303 *г/см*³. По-видимому, $La_4Si_3O_{12}$ структурно принадлежит к группе оливина с обособленными тетраэдрическими анионами $[SiO_4]^{4-}$ и является ортосиликатом лантана $La_4(SiO_4)_3$. Химическая устойчивость $La_4(SiO_4)_3$, определенная качественно по отношению к соляной кислоте, очень низкая. Как следует из литературных данных, низкая химическая стойкость характерна для группы оливина.



Фиг. 3. Рентгенограмма силиката лантана $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$

На фиг. 1,*а, б* область расслаивания выделена бинодальной кривой. Две несмешивающиеся жидкости (два стекла) находятся в равновесии с кристобалитом при температуре 1650° в интервале концентраций 50—90 вес.% (84,5—97,9 мол.%) SiO_2. Равновесие в данном случае является монотектическим и определяется уравнением $L_2 \rightleftarrows L_1 + S$ (кристобалит). Критическая точка расслаивания лежит при температуре 1980° и составе 25 вес.% (5,8 мол.%) La_2O_3 и 75 вес.% (94,2 мол.%) SiO_2.

Таблица

Рентгенографическое исследование силиката лантана $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$

Номер по пор.	*d/n*	I/I_0 в %	*hkl*	Номер по пор.	*d/n*	I/I_0 в %	*hkl*
1	3,6791	19	210	20	1,4869	22	203
2	3,3688	34	201	21	1,3687	16	223
3	3,2410	31	300	22	1,3492	16	441
4	2,9470	100	211, 310	23	1,3312	25	432
5	2,8521	31	220	24	1,3154	34	403
6	2,3659	13	002	25	1,2890	46	323
7	2,2400	19	320	26	1,2679	41	413
8	2,1757	25	401, 112	27	1,2170	19	442
9	2,1276	15	202	28	1,1912	22	333
10	2,0345	44	321	29	1,1679	19	004
11	1,9804	34	212	30	1,1585	22	104
12	1,9348	62	411	31	1,1437	19	114
13	1,8825	25	330	32	1,0774	25	224
14	1,8530	44	132	33	1,0533	19	404
15	1,8305	62	420	34	1,0448	28	443
16	1,8142	41	302, 222	35	1,0350	19	324
17	1,5911	25	430	36	1,0192	19	414
18	1,5752	28	412	37	1,0095	25	604
19	1,5263	25	431				

Выделение одного стекла в другом можно видеть на микрофотографиях 4 и 5. Более «основное» стекло (светлое) обладает некоторой текучестью и содержит зерна кристобалита; более «кислое» стекло (темное) отличается вязкостью и оказывается после закалки свободным от кристобалита.

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения двойной системы La_2O_3 — SiO_2 построена диаграмма состояния.

2. Определены составы и температуры инвариантных точек.

3. Синтезировано и исследовано соединение $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$, которое является ортосиликатом лантана $La_4(SiO_4)_3$.

4. Установлены границы области расслаивания, ее верхняя критическая точка и температура сосуществования кристаллической фазы (SiO_2) и двух жидкостей (стекол).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
26.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Vickery, Chemistry of the Lanthanons, London, Butterworths scientific Publications, 1953.
2. И. П. Кисляков, Металлургия редких металлов, Металлургиздат, М., 1957.
3. Сб. под редакцией Л. М. Комиссаровой и В. Е. Плющева, Редкоземельные металлы, ИЛ, М., 1957.
4. J. E. Campbell, High-temperature Technology, N. Y., 1956.
5. K. M. Smith, L. P. Doningnes, J. Amer. Ceram. Bull. *37*, № 4 (1958)
6. Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов и И. А. Бондарь, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 641.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Г. И. ЛЕВИ и А. А. БАЛАНДИН

О СРЕДНИХ ЭНЕРГИЯХ СВЯЗЕЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЫСОТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Предложенный ранее одним из нас метод расчета высоты энергетических барьеров ($-E$) каталитических реакций, протекающих с промежуточным образованием мультиплетного комплекса [1], требует знания величин средних энергий связи (Q) между атомами реагирующих веществ. До последнего времени в качестве сводки величин Q принимались данные, приведенные в известной монографии Коттрелла [2], где они вычислены на основании теплоты атомизации (сублимации) углерода $A_C=138$ и азота $A_N=85{,}57$ *ккал/г-атом.*

В связи с тем, что долго дискутировавшийся в литературе вопрос о численном значении величин A_C и A_N и некоторых других следует теперь считать, по-видимому, решенным [3], стало необходимым иметь сводку заново рассчитанных величин Q, хотя такой пересчет и не скажется на величинах $-E$ (см. ниже). В дальнейшем при наличии надежных термохимических данных можно будет перейти и к расчету более индивидуализированных значений Q в зависимости от характера химического соединения, положения атомов в углеродной цепи органической молекулы, наличия напряжения в циклах, сопряжения связей, дополнительной стабилизации и т. п. Этот путь может постепенно привести к раскрытию влияния «зарамочных заместителей» [1] на энергию связи с катализатором и величину $-E$. Для получения индивидуализированных значений Q можно избрать способ Татевского [4] или какой-либо другой, более упрощенный.

Нами проведен расчет величин Q для различных соединений. При этом мы исходили из $A_C = 171{,}3$ и $A_N = 113{,}0$ *ккал/г-атом* (25°). Часть полученных значений Q, как и следовало ожидать, практически совпала с приведенными в недавно опубликованной работе Кондратьева [3], другая часть вычислена нами впервые. Расчет проведен по обычной аддитивной схеме; полученные значения относятся к парообразному состоянию при стандартных условиях. Термохимические данные взяты из последних справочников [5] или более поздних оригинальных работ. При наличии достаточно большого количества данных величины Q выводились как средний результат расчета по 8—12 веществам гомологического ряда. Проверка их проводилась методом обратной подстановки. При этом привлекались имеющиеся данные и для других гомологов. В итоге, для того чтобы полученные значения Q были пригодны для большинства членов гомологического ряда, в них вносились иногда незначительные поправки (например вместо $Q_{C-H}=99{,}4$ *ккал*, расчет по метану, принято $Q_{C-H} = 98{,}75$ *ккал*).

Значения Q для связей $C_{аром}-C_{аром}$ и $C_{аром}-H$ найдены решением системы двух уравнений, составленных на основании аддитивной схемы для бензола и дифенила *, а для связей $C_{аром}-C_{алиф}$ подстановкой полученных таким образом значений в соответствующие аналогичные уравнения, состав-

* Стандартная теплота образования для дифенила на основании [6] принята равной —39,6 *ккал/М*.

ленные для пропил-, бутил- и амилбензола, совместимость которых была проверена алгебраическим путем. Поступая таким образом, можно было получить два ряда значений названных выше энергий связи в зависимости от того, считать ли все связи $C_{аром}-C_{аром}$ и $C_{аром}-H$ в бензоле и дифениле одинаковыми (I вариант) или учитывать для последнего соединения наличие дополнительной (сверх двух бензольных колец) энергии стабилизации $\sim 7{,}5$ *ккал* (II вариант). Нами избран I вариант, так как получаемые величины Q составляют в таком случае последовательность, симбатную последовательности значений энергии диссоциации тех же связей [3,7], и, кроме того, при этом величина $Q_{C_{аром}-C_{аром}}$ получается ближе к вычисляемой из степени двоесвязанности углерода в бензоле. Что касается величины $Q_{C_{аром}-O}$, то из-за отсутствия данных о теплоте сгорания парообразного фенола или о его теплотах плавления и испарения проведенные нами косвенные и приближенные вычисления не могли дать значение этой величины с точностью более $\pm 5-7\%$. Вполне надежных сведений о теплотах сгорания Cl-, Br- и J-производных бензола в парообразном состоянии нет. Для расчета значений $Q_{C_{аром}-Hal}$ нами использованы данные, приводимые Хартли с сотрудниками [8], хорошо согласующиеся с более поздними данными [9], и величины теплот испарения из работы [10]. Учитывая сказанное, следует иметь в виду, что найденные значения $Q_{C_{аром}-Hal}$ могут быть впоследствии исправлены, однако, видимо, не более, чем на 1 — 2 *ккал*. $Q_{C_{аром}-N}$ найдено из данных для анилина.

Значения энергий двойных сопряженных связей в диенах и триенах и простых С—С-связей, расположенных между сопряженными, вычислены путем решения системы уравнений, составленных по аддитивной схеме для бутадиена-1,3, пентадиена-1,3 и гексатриена-1,3,5 в предположении, что величины указанных связей во всех этих соединениях одинаковы, а средние энергии прочих связей сохраняют свое обычное значение (в расчете использованы данные работы [11]).

Значения энергий связи С—С в 3-, 4- и 5-членных цикланах найдены из теплот сгорания соответствующих незамещенных углеводородов [12, 13], С—О в окиси этилена—в предположении, что Q_{C-C} в $(CH_2)_2O$ будет иметь то же значение, что и в циклопропане. Для Q_{C-H} во всех этих соединениях принималось значение 98,75 *ккал*. Результаты расчета значений Q (в *ккал*) представлены ниже в табл. 1 и 2. О степени точности приведенных в таб-

Таблица 1

Средние энергии простых связей (в *ккал*)

Энергия атомизации	171,3	52,09	113,0	59,5	—	29,0	26,7	25,5
Атомы	$C_{алиф}$	H	N	O	$C_{аром}$	Cl	Br	J
$C_{алиф}$	82,87							
H	98,75	104,18						
N	69,0	93,4	75,33					
O	85,5	110,8	75,5	59,5				
$C_{аром}$	95,2	108,1	85,2	97,5	112,0			
Cl	79,2	103,1	37,9	49,6	93,2	58,0		
Br	66,6	87,4	—	—	79,2	—	53,4	
J	52,4	71,3	—	—	65,1	—	—	51,0

лицах значений можно судить по величинам средней абсолютной ошибки δ (в *ккал*) и относительной ошибки Δ (в %), найденных при проверке методом обратной подстановки, т. е. при расчете теплоты образования (ΔH) данного соединения по табличным величинам и последующем сравнении со сведениями, приводимыми в справочниках или оригинальных работах. Так, для нормально

Таблица 2

Средние энергии кратных и некоторых других связей (в *ккал*)

Связь	В соединениях	Ср. энергия связи
C=C	В α-олефинах нормального строения	146,2
C=C	В β-олефинах нормального строения (среднее для цис-транс-форм)	148,2
C=C	В γ-олефинах (то же)	148,4
C=C	В не α-олефинах с разветвленной цепочкой	151,5
C≡C	В алкинах	199,9
$C_{\Delta}-C_{\Delta}$	В циклопропане	73,8
$C_{\square}-C_{\square}$	В циклобутане	76,4
$C_{⬠}-C_{⬠}$	В циклопентане	81,7
O=O	В O_2	119,0
—O—O—	В H_2O_2 и органических перекисях	33,4
C=O	В альдегидах	173,0
C=O	В кетонах	180,6
$C_{\Delta}-O$	В окиси этилена	76,9
N=O	В нитросоединениях	103,2
N≡N	В N_2	226,0
C≡N	В ряде соединений, содержащих группу CN	204,3

Примечание. 1. Приводимое выше значение $Q_{C=C}$ для не α-олефинов с разветвленной цепочкой дает более удовлетворительный результат, чем значения 146—148 *ккал* лишь в большинстве случаев, но далеко не всегда.

2. Значение $Q_{C=C}$ для сопряженных связей в ди-, триолефинах с нормальной цепочкой равно 149 *ккал*, а для расположенных между сопряженными простых связей Q_{C-C}=82 *ккал*.

построенных парафинов C_2—C_{20} $\delta = \pm 0{,}3$, $\Delta = \pm 0{,}5$ (в дальнейшем знаки $\pm$ всюду опущены). Для α-олефинов нормального строения C_3—C_{20} $\delta = 0{,}3$, $\Delta = 1{,}0$; для β-олефинов нормального строения (отдельно для цис- и транс-изомеров) $\delta = 0{,}5$, $\Delta = 1{,}5$; для олефинов с разветвленной цепью и двойной связью не у первого С-атома $\delta = 0{,}8$, $\Delta = 5{,}5$. Для спиртов жирного ряда нормального строения C_2—C_8 $\delta = 1{,}1$, $\Delta = 1{,}85$. Для альдегидов C_2—C_3 $\delta = 0{,}7$, $\Delta = 2{,}2$. Для кетонов C_3—C_6 $\delta = 1{,}3$, $\Delta = 4{,}2$. Для ароматических и жирно-ароматических углеводородов C_6—C_{22}, в том числе 1—4-замещенных алкилбензолов, стирола и дифенила, $\delta = 0{,}7$ (всего для 21 соединения); вычисление величины относительной ошибки дало для 15 из 21 соединения $\delta = 0{,}75$ и $\Delta = 1{,}8$, для остальных 6 соединений, численные значения которых малы*, $\Delta = 18$, хотя δ для них составляет всего 0,6.

Вычисленные нами значения Q обладают, однако, и иной известной неточностью, вызываемой следующими двумя причинами: во-первых, скудостью, а часто и недостаточной точностью данных по теплотам сгорания, начиная хотя бы с кислородсодержащих органических соединений, и, во-вторых, тем, что в них не отражается влияние детальных особенностей структуры (изомерия и т. п.), влияние соседних атомов и групп в зависимости от их расположения. По мере накопления и уточнения термохимических данных обе эти неточности можно будет преодолеть, вычисляя индивидуализированные значения Q, о чем мы уже упоминали выше. При этом с ростом точности величин Q значение их будет все больше возрастать, а возможности применения — расширяться.

Применение средних энергий связи для расчета высоты энергетических барьеров реакций. Известно уже немало случаев успешного применения

* н.Пропил, 1-метил-4-этил, 1,2,4-триметил-, н.бутил-, трет.бутил- и 1,2,3,4-тетраметилбензолы.

величин Q для вычисления высоты энергетических барьеров каталитических реакций, протекающих с промежуточным образованием мультиплетного комплекса, а также для вычисления энергии связи катализатора с атомами реагирующих молекул (см. например [14—17]). Недавно нами проведены подобные расчеты с применением индивидуализированных значений Q, полученных при учете напряжения связей, возникающего при наличии 3-, 4- и 5-членных кольчатых систем, состоящих из углеродных атомов [18, 19]. Ниже приведены еще два примера возможных расчетов.

Энергетические барьеры реакции гидрогенолиза галогенпроизводных углеводородов над катализатором активированным углем. Высота энергетического барьера десорбционной стадии названной реакции ($-E''$) была рассчитана для ряда случаев ранее одним из нас совместно с Патрикеевым [20]. Расчет с применением новых значений Q подтверждает ранее полученные выводы, а также объясняет наблюдавшуюся на опыте малую степень замены Br на H в C_6H_5Br (см. табл. 3).

Таблица 3

Гидрогенолиз галогенпроизводных углеводородов

Вещество, подвергавшееся гидрогенолизу	$-E''$ в *ккал*	Степень замены галогена при 400° по данным [20] в %
C_6H_5Br	199,8	3,0
$CHCl_3$	157,7	18,2
n-C_4H_9Br	144,7	42,0

Последовательность реакций дегидрогенизации различных спиртов жирного ряда на одном и том же катализаторе. Если полагать в этих реакциях лимитирующей стадией стадию адсорбции, то высота энергетического барьера при протекании реакции по дублетному механизму вычисляется по формуле:

$$E' = -Q_{C-H} - Q_{C-O} + 2Q_{H-K} + Q_{C-K} + Q_{O-K} = -Q_{C-H} + M,$$

где $M = +2Q_{H-K} + Q_{C-K} + Q_{O-K} - Q_{C-O}$ и К — катализатор.

Как было показано ранее одним из нас [21], лимитирующей стадией реакции дегидрогенизации спиртов является разрыв связи С—Н на катализаторе. Имея это в виду, в качестве первого приближения допустим, что для спиртов гомологического ряда $M = \mathrm{const}$. Кроме того, будем приближенно считать, что энергия связи С—Н в метильном радикале та же, что и в метане (99,4 *ккал*). Тогда, вычислив сначала по аддитивной схеме значения Q в CH_2-группах, соседних с гидроксилом, мы можем найти последовательность реакций для различных спиртов — по легкости протекания их дегидрогенизации. Результаты расчета представлены ниже в табл. 4 в сопоставлении с опытными данными по работе [22], где катализатором служила осажденная медь.

Таблица 4

Дегидрогенизация спиртов жирного ряда

	Спирты				
	i-C_3H_7OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	n-C_4H_9OH	CH_3OH
Величина Q_{C-H} в *ккал*	94,9	96,8	98,0	98,4	99,4
Скорость выделения H_2 в одинаковых условиях опыта при 182° в *мл/час*	1520	219	340	281	100
Энергия активации в *ккал/М* по [22]	6,03	15,01	12,14	12,42	21,86
Энергия активации в *ккал/М* по [23] (окисный катализатор)	12,8	15,9	15,6	16,3	—

При всей неизбежной приближенности подобного расчета сама возможность его проведения представляет известный интерес. Из табл. 4

видно, что имеет место лишь один случай несовпадения опыта и расчета. Это объясняется несовершенностью последнего, но возможно играет роль и неточность термохимических данных.

Согласно теории [23] то влияние заместителей, какое мы пытались выявить приведенным расчетом, следует ожидать лишь тогда, когда заместитель по-разному изменяет энергии связи с соседним атомом в реагирующей молекуле и с катализатором, т. е. связи Q_{C-H} и Q_{C-K}. Так, если величина Q_{C-H} под влиянием заместителя возрастает, а величина M остается постоянной, то возрастает и высота энергетического барьера. Для любого катализатора, где имеет место подобное нескомпенсированное влияние заместителей, последовательность дегидрогенизации спиртов — по величинам энергии активации реакции — должна оставаться одинаковой. В самом деле, в работе [23] опыт обнаружил ту же последовательность с тем же (и притом не столь резким) единственным исключением, касающимся этилового спирта* (см. табл. 4).

В заключение следует подчеркнуть следующее обстоятельство. В ранее опубликованных работах значения $-E$ вычислялись по данным сводки Коттрелла и работы [24]. Величины Q, естественно, сильно зависят от теплот атомизации элементов. Тем не менее, и это очень важно, как было уже показано в работе [1], значения величин высот энергетических барьеров реакций ($-E$) не зависят от численных значений теплот атомизации (A), так как поправки на последние взаимно компенсируются. Поэтому производить перерасчет ранее найденных значений $-E$ нет никакой необходимости.

ВЫВОДЫ

1. На основании последних наиболее достоверных данных о теплотах атомизации вычислены по аддитивной схеме величины средних энергий связи между атомами. В 22 случаях получены новые или уточненные значения.

2. Предложен метод приближенного вычисления энергий связи путем решения системы уравнений, составленных по аддитивной схеме для сходных веществ и содержащих искомые величины в качестве неизвестных.

3. Приведены примеры применения найденных значений энергии связей для вычисления высоты энергетических барьеров реакций.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 12, 337 (1942); Ж. русск. хим. о-ва 62, 703 (1930).
2. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
3. В. Н. Кондратьев, Успехи химии 26, 861 (1957).
4. В. Н. Татевский, Химическое строение углеводородов, Изд. МГУ, М., 1953.
5. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949; Сб. «Физико-химические свойства...», под ред. М. Д. Тиличеева, вып. I—III, М.—Л., 1945, стр. 51; F. Rossini и др., «Select. Val...» NBS, Circ. 500, 1952; F. Rossini и др. «Select. Val. Phys.-Thermoch. Prop...», 1953.
6. G. Parks, L. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2380 (1951); А. А. Введенский и А. В. Фрост, Ж. общ. химии 2, 542 (1932).
7. А. В. Савицкий, Докл. АН СССР 87, 631 (1952).
8. K. Hartly, H. Pritchard, H. Skinner, Trans. Faraday Soc. 47, 254 (1951).
9. A. Carson, E. Carson, B. Wilmshurst, Nature 170, 320 (1952).
10. А. А. Зильберман-Грановская и Е. А. Шугам, Ж. физ. химии 14, 1004 (1940).
11. C. Scheer, J. Chem. Phys. 21, 1413 (1953).
12. S. Kaarsemaker, J. Coops, Recueil trav. chim. 71, 261 (1952).

* Для ряда спиртов, а также для галогенпроизводных углеводородов расчет не мог быть сделан из-за отсутствия термохимических данных.

13. J. Knowlton, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, **43**, 113 (1949).
14. А. А. Баландин и А. Н. Пономарев, Ж. общ. химии **26**, 1146 (1956).
15. А. А. Баландин, Н. В. Никифорова и Л. Х. Фрейдлин, Докл. АН СССР **112**, 649 (1957).
16. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии **30**, 1367, 1636 (1956).
17. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Докл. АН СССР **113**, 335 (1957); Ж. физ. химии **33**, 828, 1045 (1959).
18. А. А. Баландин, Г. И. Леви и Е. Л. Броуде, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960** (в печати).
19. Г. И. Леви и А. А. Баландин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1497.
20. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Ж. общ. химии **11**, 225 (1941).
21. А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ **175**, 97 (1956).
22. J. Brihta, P. Luetic, Groat. chem. acta **28**, 93 (1956).
23. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 909; те же авторы, там же, в печати.
24. А. А. Баландин, Докл. АН СССР **107**, 85 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

А. М. РУБИНШТЕЙН, В. М. АКИМОВ и А. А. СЛИНКИН

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННЫХ ФЕРРОАЛЮМОГЕЛЕЙ

Изучению состояния компонентов в бинарных системах и структуры составляющих их фаз за последнее время посвящен ряд работ [1—4], в которых в той или иной форме изучались явления взаимного растворения и защиты от кристаллизации. Подобные исследования представляют существенный интерес с точки зрения методов приготовления смешанных катализаторов и выяснения природы их активности и избирательности действия: в качестве примера этого можно указать на детальное исследование каталитических свойств системы $NiO — Al_2O_3$ [5] в зависимости от фазового состава и структуры.

Хорошо известно, что как Al_2O_3, так и Fe_2O_3 по отдельности являются катализаторами многих реакций. Но и бинарные катализаторы состава $Al_2O_3 — Fe_2O_3$ использовались для конверсии CO с водяным паром [6], для дегидратации спиртов и совместной их дегидратации с аммиаком или аминами [7], для гидролиза эфиров [8]. Изучение системы $Al_2O_3 — Fe_2O_3$ представляет особый интерес в связи с полиморфизмом ее компонентов и возможными фазовыми превращениями, поддающимися рентгенографическому контролю в отношении обоих компонентов и магнетохимическому — для фаз, содержащих железо. Изложению результатов такого исследования, в котором изучалось влияние соотношений компонентов и условий термической обработки на фазовый состав и структуру, и посвящена наша статья. Все приготовленные препараты были изучены также с точки зрения их адсорбционных свойств и каталитической активности в реакции разложения изопропилового спирта; обе эти части исследования представляют предмет самостоятельных сообщений.

Содержащиеся в литературе сведения об обсуждаемой системе сводятся к следующему. Фазовое превращение γ-$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$ изучили де-Бур и Селвуд [9] и нашли, что энергия активации процесса зависит от условий термической обработки γ-Fe_2O_3, а также, что Al^{3+}-ионы, меньшие по размеру, чем ионы Fe^{3+}, повышают стабильность γ-Fe_2O_3, тогда как ионы бóльших размеров (La) уменьшают ее. Обратное превращение, $\alpha \rightarrow \gamma$, изучали Финч и Синха [10] (при температурах до 900°); они нашли, что оно идет через промежуточную β-фазу ($\sim$500°), имеющую некоторые магнитные аномалии (паразитический ферромагнетизм, независимость восприимчивости от температуры). Свойства ряда бинарных систем, содержащих Fe_2O_3 и полученных нагреванием смесей окислов, были изучены Гюттигом [11—13], показавшим, что в области 600—800° иногда имеют место резкие изменения магнитной восприимчивости, объясняемые им образованием промежуточных соединений, могущих не иметь специфической рентгеновской дифракционной картины. Селвуд с сотрудниками [14], изучая Al_2O_3 с нанесенной на нее окисью железа, нашли, что железо находится в форме иона Fe^{3+}, однако с за-

ниженным магнитным моментом 4,0—4,4 μ_B вместо 5,9 μ_B, объясненным ими обменным размагничиванием и наличием в результате этого межкатионной ковалентной связи Fe—Fe. Образование твердого раствора γ-Fe_2O_3 в γ-Al_2O_3 изучал Чирилли [15], нашедший, что в области 50—70 вес.% Fe_2O_3 у образцов, прокаленных при 600—850°, имеется резкий скачок восприимчивости, исчезающий при 1000° или при дальнейшем повышении концентрации Fe_2O_3 в результате образования слабомагнитной α-Fe_2O_3.

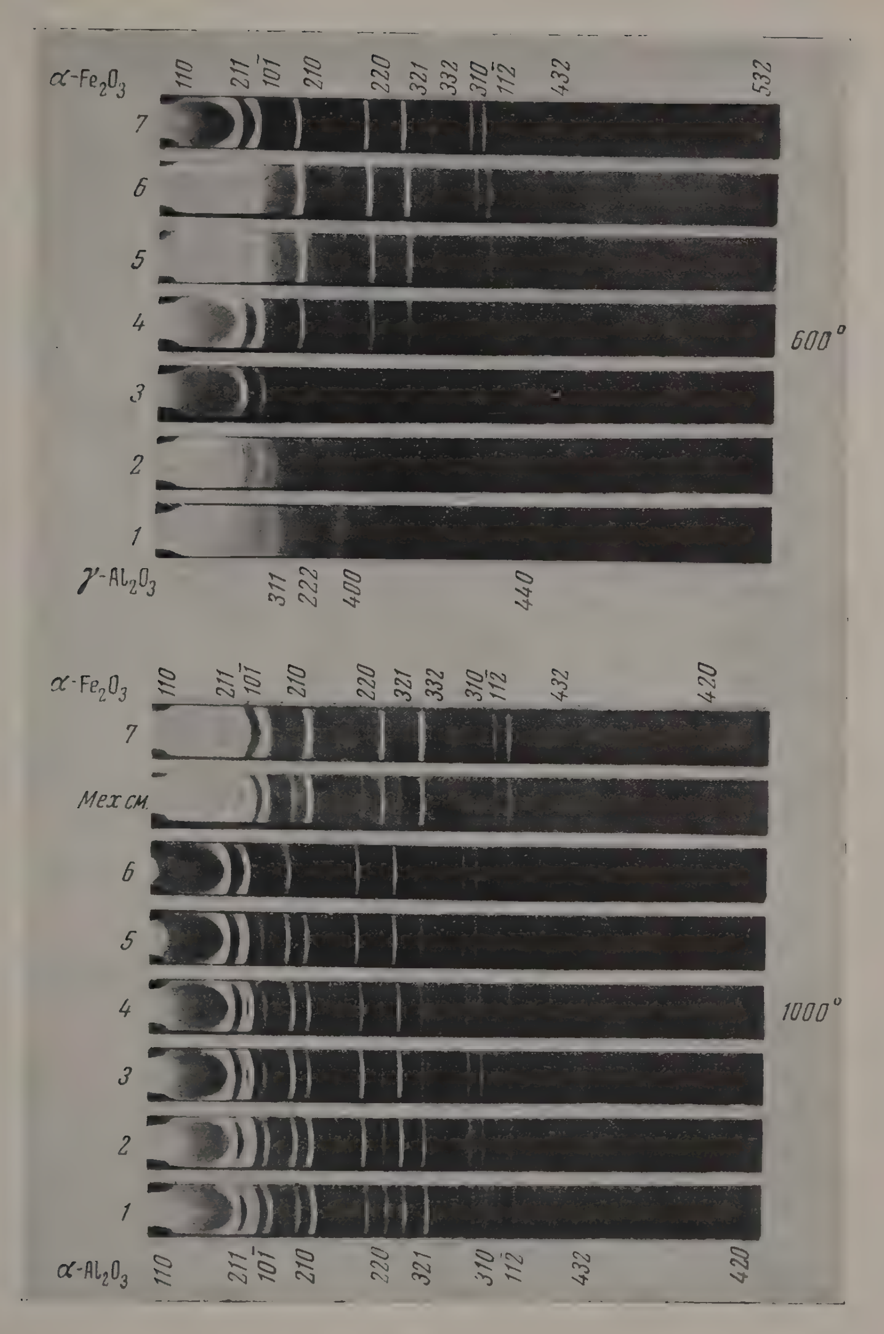
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Ферроалюмогели с различным содержанием Fe_2O_3 были приготовлены в нашей лаборатории Прибытковой совместным осаждением гидроокисей алюминия и железа из 10%-ных растворов их нитратов (взятых в соответствующих данному составу соотношениях) аммиаком при 20° и конечном pH 9. Каждая из высушенных при 120° после тщательной промывки смесей гидроокисей разделялась на 4 части, прокаленные в дальнейшем по 7 час., соответственно при 400, 600, 750 и 1000°; полученные таким образом препараты составили четыре основные серии совместно осажденных ферроалюмогелей. Эти препараты исследовались как до, так и после проведения каталитических опытов. Содержание Fe_2O_3 в исходных образцах серии 400° было определено колориметрическим анализом: оно приведено в таблице. В целях сравнения были приготовлены также чистая Fe_2O_3 и 1) эквимолекулярная смесь γ-Al_2O_3 и Fe_2O_3, растертая в тонкий порошок, часть которой была прокалена при 400°, а часть — при 1000° и 2) совместно осажденная гидроокись Al—Fe, содержавшая после прокаливания при 200° в течение 7 час. 38 вес.% Fe_2O_3, отдельные порции которой прокаливали по 7 час. при 350, 450, 500, 550 и 575°. Эта серия названа «температурный разрез».

Методика рентгенографических определений и опытные данные *. Все совместно осажденные ферроалюмогели (таблица) и механическую смесь снимали в камерах-монохроматорах КМСП [16] на α-излучении серии K_{Cu}. Дифракционные линии фиксировали на пленку Агфа-Лауэфильм длиной 400 *мм* по асимметрическому методу в пределах углов отражений от 12°30′ до 80°. Для оценки дисперсности эти рентгенограммы фотометрировали на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Препараты серии «температурный разрез» и основных серий после каталитических опытов были сняты в камерах РКД (диаметр кассеты 57,3 *мм*) на излучении Co K_α. Оценка интенсивности линий на рентгенограммах производилась визуально по девятибалльной шкале. Межплоскостные расстояния в решетках вычислены по данным измерения рентгенограмм Fe_2O_3 и α-Al_2O_3 с точностью ±0,002 Å при больших углах θ, а параметр решетки γ-Al_2O_3 с точностью ±0,03 Å (из-за размытости линий и высокой дисперсности) и α-Al_2O_3 и α-Fe_2O_3 — с точностью ±0,01 Å.

В качестве примеров мы приводим на фиг. 1 рентгенограммы (линейно уменьшенные в 4 раза) катализаторов, прокаленных при 600 и 1000°, снятые в камерах КМСП. Данные о фазовом составе и величине параметра *a* кристаллических решеток фаз объединены в таблицу, во второй части которой приведены данные о фазовом составе катализаторов после проведения на них каталитических опытов. Номера рентгенограмм на фиг. 1 соответствуют номерам в таблице. Из фиг. 1, на которой обозначены фазы и индексы отражающих плоскостей, видно, что вблизи 1000° имеет место фазовое превращение: в катализаторах серий 400, 600 и 750° Al_2O_3 представлена γ-формой, а в серии 1000° уже

* Получены при участии Л. Д. Креталовой.



α-Fe2O3
110
211
101̄
210
220
321
332
310
112̄
432
532
7
6
5
4
3
2
1
600°
γ-Al2O3
311
222
400
440
α-Fe2O3
110
211
101̄
210
220
321
332
310
112̄
432
420
7
Мех см.
6
5
4
3
2
1
1000°
α-Al2O3
110
211
101̄
210
220
321
310
112̄
432
420

Фиг. 1

Таблица

Фазовый состав и параметр a решеток фаз (в Å)

Номер катализатора	Состав			Фазовый состав и параметры решеток до каталитических опытов								Фазовый состав после каталитических опытов		
	в вес. %		в мол. % Fe_2O_3	серия 400°		серия 600°		серия 750°		серия 1000°		серия 400°	серия 600°	серия 750°
	Al_2O_3	Fe_2O_3		γ-Al_2O_3	α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3	α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3	α-Fe_2O_3	α-Al_2O_3	α-Fe_2O_3			
0	100	0	0	7,89	—			7,87	—					
1	87,8	12,2	8,2	7,93	—	7,91		$7,92_5$	—	5,16	—	γ-Al_2O_3	γ-Al_2O_3	γ-Al_2O_3
2	74,7	25,3	17,8	7,93	—	7,91	—	$7,92_5$	—	5,16	5,39	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4	γ-Al_2O_3 α-Fe_2O_3
3	58,0	42,0	31,6	7,91	—	7,91	—	7,89	5,37	5,16	5,37	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4, α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3 α-Fe_2O_3
4	49,3	50,7	39,6	$7,92_5$	—	7,91	5,38	7,88	5,38	5,16	5,38	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4	γ-Al_2O_3 α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3 α-Fe_2O_3
5	43,1	56,9	45,7	7,92	—	7,92	5,37	7,91	5,37	5,16	5,39	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4, α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3 α-Fe_2O_3
6	22,2	67,8	57,3	7,93	—	7,93	5,39	7,92	5,37	5,16	5,39	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4	γ-Al_2O_3 Fe_3O_4, α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3 α-Fe_2O_3
7	0	100	100	—	5,42	—	5,38	—	$5,41_5$	—	$5,41_5$			
Механическая смесь 1 : 1				7,88	5,42		5,43			5,14	5,42			

α-формой, хотя эта температура ниже, чем температура фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ Al_2O_3 для чистой окиси. Далее, фиг. 1 показывает, что повышение температуры прокаливания приводит к укрупнению и упорядочению кристаллов обеих фаз — линии возрастают в числе и становятся тоньше; возрастание числа линий в интервале 750—1000° является следствием также и только что упомянутого фазового превращения. Таблица показывает, что катализаторы всех серий до использования в каталитических опытах состояли из двух фаз, величины параметров которых отличались от таковых у чистых фаз (компонентов); это обстоятельство подробнее обсуждается ниже. Что касается катализаторов, на которых было проведено разложение i-C_3H_7OH, то за исключением образца 1 во всех катализаторах серии 400° вместо фазы Fe_2O_3 появилась фаза Fe_3O_4, что свидетельствует об имевшем место восстановлении. Фаза Fe_3O_4 обнаружена и в некоторых катализаторах серии 600°; в остальных катализаторах этой серии и в катализаторах серии 750° объемная фаза Fe_3O_4 не обнаружена. Линейные размеры кристаллов фазы α-Fe_2O_3, рассчитанные по формуле Селякова — Шеррера из данных микрофотометрирования рентгенограмм, мало менялись в каждой серии, составляя в среднем в серии 600° 125±25 Å, в серии 750° 150—200 Å. В катализаторах серии 400° эта фаза была рентгеноаморфной.

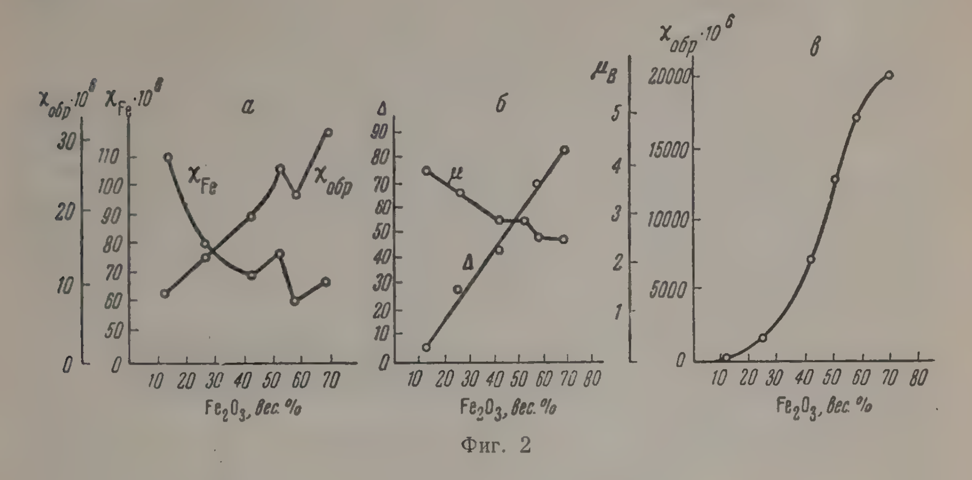
Что касается препаратов температурного разреза, то они дали следующую картину фазового состава: 110° — байерит; 350° — γ-Al_2O_3 и, возможно, γ-Fe_2O_3 (слабая линия с $d=2{,}07$ Å); 450° — γ-Al_2O_3; 500° — γ-Al_2O_3 и слабые линии α-Fe_2O_3; 575° — γ-Al_2O_3 и α-Fe_2O_3. Кристаллическая фаза α-Fe_2O_3 появляется в этой серии, начиная с 500°.

Методика и результаты магнитных измерений. В этой части работы для сопоставлений используется не молярное, а весовое содержание Fe_2O_3. Измерения проводились на установке с антимагнитными микровесами типа МВ-20 (чувствительность $1 \cdot 10^{-5}$ *г*) по методу Фарадея с навесками 0,2 *г* при 20, 80 и 160° и, кроме того, снимались термомагнитные кривые вплоть до 350°. Отсчеты во время измерений восприимчивости производились по оптической шкале весов. Зависимость восприимчивости χ от напряженности поля проверялась в интервале H=1000—4000 Gs. Там, где это было возможно, величины константы Вейсса Δ были вычислены с точностью ±15°, а величины магнитного момента μ из данных измерений χ при различных температурах с точностью ±0,1 μ_B (магнетона Бора).

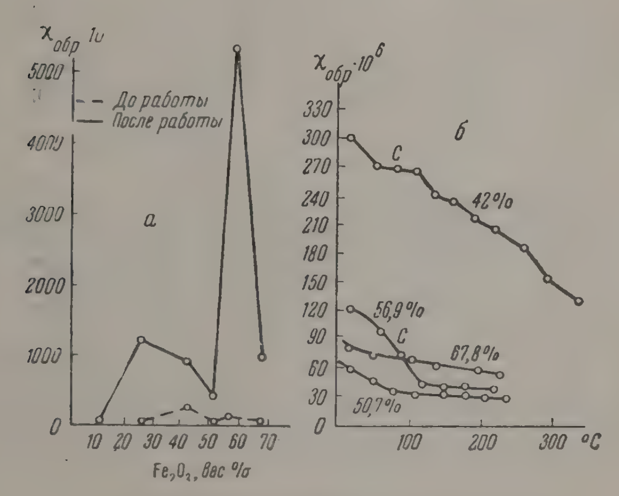
Катализаторы серии 400° до использования в каталитических опытах парамагнитны и их магнитные свойства подчиняются закону Кюри — Вейсса. На фиг. 2,*а* представлено изменение с составом восприимчивости на 1 *г* образца ($\chi_{обр}$) и на 1 *г* Fe (χ_{Fe}); их нелинейный ход антибатен до 40 вес.% Fe_2O_3; далее следует область симбатных изменений с максимумом и минимумом, расположенным при 58 вес.% Fe_2O_3. На фиг. 2,*б* представлен ход изменений μ и Δ с составом катализаторов: Δ растет с увеличением содержания Fe_2O_3, а μ — падает от 3,9 при 12,2% Fe_2O_3 до 2,5 μ_B при 67,8% Fe_2O_3. Кривая μ имеет аномалии в точках 50,7 и 67,8% Fe_2O_3, соответствующих максимумам на кривых фиг. 2,*а*: в этих точках μ равно μ для предыдущей концентрации Fe_2O_3. После разложения i-C_3H_7OH на этих катализаторах, они становятся сильно ферромагнитными и величины их восприимчивости резко (вплоть до 700—800-кратного) растут (фиг. 2,*в*).

Исходные катализаторы серии 600° резко отличаются от таковых серии 400°: только два из них — с 12,2 и 25,13% Fe_2O_3 парамагнитны, а остальные сильно ферромагнитны с максимумами на кривой восприимчивости. После каталитических опытов χ у препаратов этой серии также растет, как это видно из фиг. 3,*а*, но в меньшей степени, чем в серии 400°. На фиг. 3,*б* представлены измеренные до 350° термо-

магнитные кривые ферромагнитных катализаторов серии 600°: точка Кюри (c) ясно видна на кривой изменения χ катализатора с 42,3% Fe_2O_3 при ~80°; точка c имеется также на кривой катализатора с 59,6% Fe_2O_3, причем у него падение χ с температурой выражено наиболее резко.



Фиг. 2

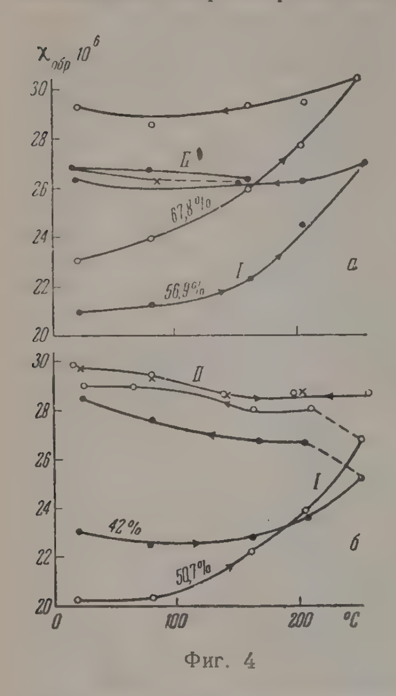


Фиг. 3

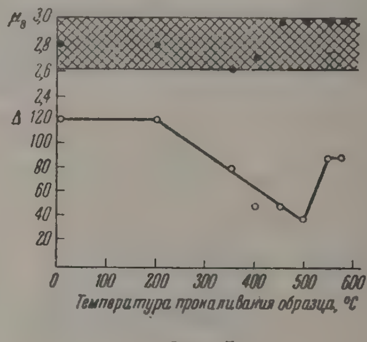
Серия 750°. Из исходных катализаторов только один парамагнитен, а остальные — ферромагнитны: изменение χ с составом препаратов в общем аналогично изменениям в серии 600°. Имеется резкий максимум χ при 57% Fe_2O_3 и небольшой максимум при 25%. На термомагнитных кривых этих препаратов резкое падение восприимчивости имеет место в области невысоких температур, причем точка Кюри лежит в области 60—80°; ввиду аналогии с фиг. 3,*б* мы кривые для серии 750° не приводим. У остальных образцов серии 750° χ меняется с температурой приблизительно линейно. После каталитических опытов в серии 750° наблюдается лишь небольшое возрастание χ.

Прокаливание катализаторов 2—6 при 1000° дает ферромагнитные препараты с небольшой $\chi_{обр} \approx 22$; χ_{Fe} падает с увеличением содержания Fe_2O_3 в катализаторах, что указывает на увеличение обменного

взаимодействия между ионами Fe^{3+}. Термомагнитные кривые в этой серии аномальны и имеют гистерезис в первом цикле нагревание — охлаждение, исчезающий в следующих циклах (фиг. 4). Подобные аномалии наблюдались ранее [17] при изучении твердых растворов полуторных окисей с участием железа; они, как и паразитический ферромагнетизм, характерны для α-Fe_2O_3, наличие которой в исследованных образцах доказано рентгенографически. Отметим, что аномальный характер термомагнитных кривых (приблизительное постоянство χ при различных температурах, аналогичное имевшему место во втором цикле у серии 1000°) мы наблюдали в случае эквимолекулярной механической смеси Al_2O_3—Fe_2O_3, прокаленной при 400°, а также на чистой α-Fe_2O_3.



Фиг. 4



Фиг. 5

В связи с различием магнитных свойств серии 400, 600 и 750°, а также фаз γ-Fe_2O_3 (ферромагнитна) и α-Fe_2O_3 (антиферромагнитна с паразитическим ферромагнетизмом) для рассмотрения результатов опытов важно было определить магнитные свойства препаратов температурного разреза. Как показывает фиг. 5, магнитный момент μ остается приблизительно постоянным в пределах ошибки опыта $\approx \pm 0{,}2\ \mu_B$, а изменение константы Δ с температурой прокаливания имеет минимум, соответствующий образцам, прокаленным при 400—500°, показывающий, что начало формирования кристаллической фазы α-Fe_2O_3 имеет место вблизи 500°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сопоставление результатов фазового анализа ферроалюмогелей серии 1000° с таковым остальных серий показывает, что кубическая γ-Al_2O_3 уже при 1000° перешла в ромбоэдрическую α-Al_2O_3, хотя, как известно из литературы, у Al_2O_3 это фазовое превращение совершается при 1100° и выше. Таким образом, проведенные опыты показали, что примесь Fe_2O_3 понижает температуру фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$. В случае совместно осажденных гелей это следует связать с составом фазы Al_2O_3. Как уже было отмечено, исходные гели после прокаливания при 600° и выше состояли из двух фаз, условно обозначенных в таблице, как γ-Al_2O_3 и α-Fe_2O_3. Более подробная их характеристика вытекает из оценки величин параметров кристаллических решеток, как по нашим опытным, так и по литературным данным: γ-Al_2O_3 имеет $a = 7{,}89$—$7{,}90$ Å, у α-Al_2O_3 $a = 5{,}13$ Å и у α-Fe_2O_3 $a = 5{,}41$ Å. Параметр решетки фазы γ-Al_2O_3 смешанных гелей, как это

показывают данные таблицы, имеет повышенную величину 7,92—7,93 Å, как и параметр $a=5{,}16$ Å фазы α-Al_2O_3 серии 1000°. Это увеличение параметра является результатом образования твердого раствора Fe_2O_3 в Al_2O_3, поскольку ион Fe^{3+} имеет радиус 0,67 Å, тогда как у Al^{3+} радиус равен 0,57 Å. Из того, что параметр решеток Al_2O_3 в исследованных образцах не меняется с содержанием в них второго компонента — Fe_2O_3 — следует, что фазы α- и γ-Al_2O_3 представляют насыщенные твердые растворы Fe_2O_3 в соответствующей Al_2O_3. Сказанное относится и к ферроалюмогелям, прокаленным при 400°, у которых самостоятельной кристаллической фазы Fe_2O_3 мы не обнаружили. Концентрация Fe_2O_3 в этих твердых растворах, рассчитанная по правилу Вегарда [18], 8 мол. % в случае γ-Al_2O_3 и 11 мол. % в случае α-Al_2O_3.

У фазы α-Fe_2O_3 в исследованных образцах величина параметра решетки, наоборот, понижена, что объясняется растворением в ней Al_2O_3. Сказанное подтверждается тем, что препараты механической смеси, в которых взаимное растворение затруднено по сравнению со случаем совместного осаждения гелей, имеют a, соответствующие таковым для чистых γ- и α-Al_2O_3 и α-Fe_2O_3 (таблица). Из литературных данных [19—21] известно, что в α-Fe_2O_3 растворяется до 25 мол. % Al_2O_3, однако в нашем случае имело место образование твердых растворов с Al_2O_3 до ~ 10 мол. %. Таким образом, приведенные в таблице фазы, сохраняя структурные признаки основного компонента, представляют только что описанные твердые растворы. Наши опыты еще раз подтверждают ограниченную взаимную растворимость Al_2O_3 и Fe_2O_3 и отсутствие непрерывного ряда твердых растворов.

Следующий подлежащий обсуждению вопрос — вопрос о возможности присутствия γ-Fe_2O_3 в изученных нами ферроалюмогелях. Известно, что γ-Fe_2O_3, сильно ферромагнитная, переходит в α-Fe_2O_3 при $\sim 400°$. Таким, образом, в серии 400° γ-Fe_2O_3 могла бы присутствовать. Однако в препаратах этой серии кристаллическая фаза Fe_2O_3 вообще обнаружена не была, по-видимому в результате защитного действия от кристаллизации, оказываемого Al_2O_3; поскольку сама Al_2O_3 в этой серии представляет кристаллическую фазу, вероятно, что размеры первичных частиц Fe_2O_3 были на пределе разрешающей способности метода. Учитывая, что γ-Al_2O_3 стабилизирует γ-Fe_2O_3, как это было показано в работах [9] и [22], и что с γ-Al_2O_3, γ-Fe_2O_3 может сохраняться до 600—650°, а также, как было показано в [23], что при линейных размерах кристаллов γ-Fe_2O_3 менее 30 Å, ферромагнетизм этой фазы исчезает, суждение о присутствии γ-Fe_2O_3 в наших препаратах можно было вынести только путем сравнения серий 400 и 600°. Действительно, фазовым анализом γ-Fe_2O_3 ни в одном случае обнаружена не была. Вместе с тем препараты серии 400° были парамагнитными, что возможно либо при отсутствии фазы γ-Fe_2O_3, либо, как только что было упомянуто, при кристаллах, меньших чем 30 Å. Однако в последнем случае рекристаллизация при повышении температуры должна была приводить к укрупнению кристаллов обеих фаз, а не только Al_2O_3. Следовательно, если бы она присутствовала в серии 400°, то она должна была бы обнаружиться рентгенографически в образцах серии 600°, в особенности учитывая, что определение размеров кристаллов Fe_2O_3 показало их достаточно большую величину (100—150 Å). Поскольку γ-Fe_2O_3 не обнаружилась и в этой серии, мы считаем, что эта фаза в наших ферроалюмогелях отсутствовала. Это не согласуется с упомянутыми выше литературными данными о стабилизации γ-Fe_2O_3 и исчезновении ее ферромагнетизма.

Однако стабилизирующее действие было установлено при небольшой концентрации (3—9%) Al_2O_3. В условиях же совместного осаждения при меняющихся концентрациях компонентов возможности образования тех или иных фаз окисей в значительной мере, как это известно

из работ по фазам Al_2O_3, задаются фазовым составом и структурой исходных гидроокисей. Поэтому возможно, что γ-Fe_2O_3 в наших опытах, существенно отличавшихся от описанных в литературе, не образовывалась именно из-за состава фаз гидроокисей, изоморфных у алюминия и железа и несомненно также представлявших твердые растворы. Что же касается размеров кристаллов, то если они действительно были заметно меньше 30 Å, то, учитывая большой размер элементарной ячейки γ-Fe_2O_3 (8,35 Å), их едва ли можно считать кристаллической фазой, так как даже при 30 Å отдельный кристалл может содержать только 30—36 элементарных ячеек, а при уменьшении его размера их число должно быстро падать. В связи с неизбежными деформациями решетки такая фаза должна в большей степени примыкать к области ближнего, чем дальнего порядка. Кроме того, неизвестно, должно ли изменение магнитных свойств чистой γ-Fe_2O_3 с размерами кристаллов обязательно воспроизводиться в фазах, представляющих твердые растворы, с какими мы имели дело. Полученные нами результаты показывают скорее, что простой перенос наблюдений Хауфе и Шоона на твердые растворы не оправдан. Предположению, что мы имели дело с очень малыми кристаллами γ-Fe_2O_3, противоречат также результаты рентгенографического и магнитного исследований температурного разреза.

Парамагнетизм катализаторов, прокаленных при 400°, по-видимому, является свойством образующих их фаз твердых растворов: такое представление находится в согласии с результатами работы Финча и Синха [10], показавших, что переход α-$\rightarrow\gamma$-Fe_2O_3 совершается через промежуточную фазу β-Fe_2O_3, а также с фактами образования переходных сложных фаз при нагревании смесей окисей, установленными в работах Гюттига с сотрудниками [24]. Можно полагать, что максимумы и минимумы χ на кривых фиг. 2,*а* обусловлены именно подобными переходными формами или фазами, различающимися друг от друга при изменении состава (содержания Fe_2O_3) катализаторов. Можно отметить, что, как видно из фиг. 2,*б* (изменения μ и Δ), этот аномальный ход изменений при максимумах χ связан с уменьшением обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+}. На это указывает ход изменений Δ с составом.

Ферромагнетизм и максимумы на кривых состав — восприимчивость катализаторов серий 600 и 750° (фиг. 3,*а*) вероятно объясняются образованием соединений состава α-$Al_2O_3 \cdot \beta$-Fe_2O_3, обладающих сильно ферромагнитными свойствами. Это подтверждается тем, что термомагнитные кривые для соединений этих составов резко отличаются от термомагнитных кривых других образцов, обнаруживая ясную точку перехода. Кроме того, именно эти образцы в наибольшей степени восстанавливаются во время каталитических опытов, что, вероятно, связано с более легкой восстанавливаемостью этих промежуточных соединений. Образование подобных структур было показано в системе $CaO — Fe_2O_3$ [25]. Кроме того, не исключена возможность действия факторов, описанных в работе Неэля [26], показавшего, что в решетке Fe_2O_3 могут существовать небольшие, почти двумерные участки Fe_3O_4 настолько деформированные, что они не отличаются от решетки α-Fe_2O_3.

Это явление обусловлено изменением числа ионов Fe в элементарной ячейке. При некоторых концентрациях таких дефектных участков и при их росте по величине возникновение явно выраженного ферромагнетизма может быть вполне естественным следствием.

Перейдем теперь к фазовому составу и свойствам ферроалюмогелей, использованных в каталитических опытах. В препаратах серии 400° рентгенографически установлено присутствие Fe_3O_4, обусловливающей их ферромагнетизм. Аналогичная, но более слабо выраженная картина была получена у некоторых препаратов серии 600°. В серии

750° магнетит обнаружен не был. Эти данные указывают на то, что восстановление окиси железа выделяющимся при реакции водородом при температурах опытов (260—290°) в серии 400° носит объемный характер, а число восстанавливаемых слоев Fe_2O_3 уменьшается с повышением температуры прокаливания катализаторов. У прокаленных при 750° катализаторов оно может считаться поверхностным: их ферромагнетизм возрастает в наименьшей степени, а восприимчивость невелика. Можно было предположить, что восстановление Fe_2O_3 во время каталитических опытов могло доходить до FeO или Fe. Против первого предположения говорит ферромагнетизм образцов (так как χ FeO≈0). Кроме того, появление FeO в Fe_2O_3 немедленно должно приводить к образованию шпинели Fe_3O_4, из чего следует, что фаза FeO присутствовать в работавших катализаторах не могла. Восстановление до металлического Fe в изучаемой системе при столь низких температурах, как 260—290°, крайне маловероятно: как известно из практики восстановления аммиачных катализаторов, Al_2O_3 затрудняет восстановление железа в них до металла даже при более высоких температурах. Кроме того, прямые опыты с Fe, FeO, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 и изопропиловым спиртом, проведенные Комаровым и Буревовой [27] при 300—410°, т. е. при более высоких температурах, чем в наших опытах, как и сделанные ими термодинамические расчеты, показали, что восстановление железа (из FeO) идет значительно труднее, чем образование фаз Fe_3O_4 из Fe_2O_3 и FeO из Fe_3O_4. В опытах же с металлическим железом ими было доказано окисление части последнего при реакции с изопропиловым спиртом. Таким образом, ясно, что при сравнительно небольшой продолжительности воздействия i-C_3H_7OH при невысоких температурах образование Fe_3O_4 в качестве одного или единственного продукта превращения Fe_2O_3 вполне закономерно.

Все изложенное показывает, что результаты проведенных нами рентгенографического и магнетохимического исследования ферроалюмогелей находятся в хорошем согласии и взаимно дополняют друг друга. Это весьма важно с точки зрения интерпретации связи между фазовым составом и каталитическими свойствами этих ферроалюмогелей, даваемой в следующем сообщении.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние соотношения компонентов и условий термической обработки на фазовый состав и магнитные свойства совместно осажденных ферроалюмогелей с содержанием Fe_2O_3 до 57 мол. %.
2. Гели, прокаленные при 400°, содержат только одну кристаллическую фазу — насыщенный твердый раствор Fe_2O_3 (8 мол. %) в γ-Al_2O_3, а прокаленные при 600 и 750° содержат также твердый раствор Al_2O_3 в α-Fe_2O_3. γ-Fe_2O_3 ни рентгенографически, ни магнитным методом не обнаружена.
3. Fe_2O_3 понижает температуру фазового превращения γ-Al_2O_3, в которой она растворена, в α-Al_2O_3, которое происходит уже при 1000°.
4. Все гели, прокаленные при 400°, и гели с 8 и 18 мол. % Fe_2O_3, прокаленные при 600°, и с 8% — при 750°, парамагнитны и подчиняются закону Кюри — Вейсса с положительным значением константы Вейсса. Парамагнетизм их объяснен образованием β-Fe_2O_3 или более сложных переходных фаз. Все остальные гели ферромагнитны.
5. Катализ изопропилового спирта на изученных гелях при 260—290° приводит к увеличению ферромагнетизма в результате образования Fe_3O_4.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Milligan, L. Merten, J. Phys. Chem. **50**, 465 (1946).
2. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2522 (1949).
3. W. O. Milligan, J. T. Richardson, J. Phys. Chem. **59**, 831 (1955).
4. А. М. Рубинштейн и А. А. Слинкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1054.
5. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 814.
6. R. N. Evans, W. L. Newton, Industr. and Engng Chem. 18, 513 (1926); B. Neumann, G. Köhler, Z. Electrochem. **34**, 218 (1928).
7. Н. И. Шуйкин с сотрудниками, Ж. физ. химии **33**, 1197, 1207 (1935); Ж. общ. химии 4, 1644 (1934); **6**, 744 (1936).
8. Н. Козлов и Н. Голубовская, Ж. общ. химии **6**, 1506 (1936).
9. F. E. de Boer, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3365 (1954).
10. C. J. Finch, K. P. Sincha, Proc. Roy. Soc. 1224, **241** (1957).
11. H. Kittel, G. Hüttig, Z. anorgan. und allgem. Chem. **219**, 256 (1934).
12. G. Hüttig, Z. anorgan. und allgem. Chem. **224**, 225 (1935).
13. G. Hüttig, Disc. Faraday Soc. **1950**, No 8, 215.
14. P. W. Selwood, M. Ellis, K. Wethington, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2181 (1949).
15. V. Cirilli, Gazz. chim. ital. **77**, No 5—6 (1947).
16. С. С. Квитка, Е. В. Колонцева и М. М. Уманский, Изв. АН СССР, сер. физ. **16**, 372 (1952).
17. Michael, Ann. chimie **8**, 317 (1937).
18. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954, стр. 171.
19. L. Passerini, Gazz. chim. ital. **60**, 544 (1930); **62**, 85 (1932).
20. J. David, A. Welch, Trans. Faraday Soc. **52**, 1642 (1956).
21. J. Eckell, Z. Electrochem. **39**, 855 (1933).
22. V. Chirilli, Gazz. chim. ital. **80**, 347 (1950).
23. R. Haul, Th. Schoon, Z. Electrochem. **45**, 663 (1939).
24. G. Hüttig с сотрудниками, Z. anorgan. und allgem. Chem. **219**, 256 (1934); **224**, 225 (1935).
25. V. Chirilli, Ann. Chem. **43**, 779 (1953).
26. L. Neel, Ann. Phys. (12) **3**, 137 (1948); **4**, 249 (1949); Compt. rend. **228**, 64 (1949).
27. В. А. Комаров и Н. С. Буревова, Уч. зап. ЛГУ, № 211, серия хим. наук, вып. 15, 200 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

А. М. РУБИНШТЕЙН и Н. А. ПРИБЫТКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 — Fe_2O_3$

Как известно, система $Al_2O_3 — Fe_2O_3$ в области малых содержаний Al_2O_3 подробно изучена в связи с катализаторами синтеза аммиака. В органическом катализе $Al_2O_3 — Fe_2O_3$-катализаторы нашли применение и предложены [1—6] для дегидратации спиртов, совместной их дегидратации с аммиаком и аминами и для гидролиза эфиров (гидратации их в спирты). В большинстве — это катализаторы с высоким содержанием Al_2O_3. Можно напомнить также, что катализаторы обсуждаемой системы пригодны для конверсии CO с водяным паром [7—9] и что они изучались как катализаторы окисления CO [10]. Изучалось и влияние примесей Fe_2O_3, содержащихся в природных бокситах, на их активность при дегидратации спиртов [11]. Однако систематическое исследование, в котором изменение каталитических свойств и структуры $Al_2O_3 — Fe_2O_3$ изучено в зависимости от соотношения компонентов и условий термической обработки, осуществлено нами впервые. Это исследование носит комплексный характер с точки зрения примененных в нем методов: настоящая статья дополняется исследованием адсорбционных свойств этих же самых катализаторов [12] и изучением их фазового состава и магнитных свойств [13]. Общую и удельную активность и избирательность действия катализаторов мы определяли по реакции разложения абсолютного изопропилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Катализаторы готовили, осаждая гидроокиси 10%-ным аммиаком из смеси 10%-ных растворов нитратов алюминия и железа, взятых в соотношениях, необходимых для получения катализатора того или иного состава. Осаждение проводили при комнатной температуре и конечном pH 9 (определялось потенциометром ЛП-5). Осадки промывали декантацией до удаления NO_3^-, фильтровали и формовали, продавливая через филеры пресса. Высушенный при 120° катализатор данного состава делили на 3 части, подвергая каждую из них семичасовой термической обработке при определенной температуре. Таким образом были получены 3 серии катализаторов: прокаленные при 400, 600 и 750°. Диаметр зерен катализаторов был порядка 1,1—1,3 *мм*. В табл. 1 приведен молярный состав катализаторов по данным анализа на содержание железа готовых образцов, прокаленных при 400°. Величины удельных поверхностей катализаторов были определены по изотермам адсорбции паров бензола при 20°, как это описано в статье [12], фазовый состав и постоянные решеток фаз — рентгенографически по порошковому методу, а магнитные свойства — по методу Фарадея; соответствующие данные содержит статья [13].

Определение каталитической активности. Разложение абсолютного i-C_3H_7OH проводили в проточной системе при 260, 275 и 290° в блочной электропечи, температура которой регулировалась

ЭРМ-237. Измерение температуры реакции производилось при помощи термопары, помещенной в центре слоя катализатора, объем которого во всех опытах составлял 3 *см*³. Равномерная подача спирта осуществлялась с объемной скоростью 1 час$^{-1}$ при помощи шприцбюретки с моторчиком СД-2. Газообразные продукты реакции анализировали на аппарате ГИАП. О скоростях реакций дегидрогенизации и дегидратации судили по приведенным к нормальным условиям объемам пропи-

Таблица 1

Объемы (в *мл* НТД) C_3H_6 и H_2, выделившиеся при разложении 1 *мл* *i*-C_3H_7OH, и степени превращения в процентах

Катализаторы	Состав в мол. %		Насыпной вес в *г/см*³	Удельная поверхность в *м*²/*г*	Температура в °C					
					260		275		290	
	Al_2O_3	Fe_2O_3			C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2
Катализаторы, прокаленные при 400°	100	0	—	284	228(77)	0	289(97)	0	—	—
	92	8	0,76	363	55(20)	0	166(56)	0	265(89)	0
	82	18	0,83	350	42(14)	2(0,7)	129(43)	7(2)	212(71)	12(4)
	68	32	0,80	320	46(16)	6(2)	134(46)	17(6)	216(73)	26(9)
	60	40	0,86	276	50(17)	14(5)	137(47)	38(13)	207(70)	43(15)
	54	46	0,96	267	59(19)	15(5)	160(55)	35(12)	196(67)	36(12)
	43	57	1,00	263	46(15)	22(7)	113(38)	56(19)	154(52)	59(20)
Катализаторы, прокаленные при 600°	92	8	0,73	215	135(45)	0	227(78)	0	272(92)	0
	82	18	0,86	203	77(26)	4(1)	195(67)	6(2)	273(92)	7(2)
	68	32	0,80	160	136(46)	4(1)	181(62)	5(2)	275(93)	4(1)
	60	40	0,90	146	104(35)	8(3)	191(64)	9(3)	271(91)	11(4)
	54	46	1,00	125	87(30)	9(3)	160(54)	14(5)	252(85)	13(5)
	43	57	1,0	122	81(27)	13(4)	128(43)	20(7)	183(63)	37(12)
Катализаторы, прокаленные при 750°	100	0	—	135	256(86)	0	286(97)	0	—	—
	92	8	0,73	149	80(27)	0	146(50)	0	263(89)	0
	82	18	0,83	122	56(20)	3(1)	139(47)	6(2)	251(85)	6(2)
	68	32	0,80	81	33(11)	2(1)	107(36)	6(2)	217(73)	12(4)
	60	40	0,90	76	82(27)	3(1)	134(45)	6(2)	196(66)	9(3)
	54	46	1,00	58	35(12)	4(1)	105(36)	11(4)	190(64)	16(5)
	43	57	1,03	63	44(15)	10(3)	81(27)	25(8)	105(35)	29(10

лена (обозначенным в таблицах C_3H_6) и водорода (в таблицах H_2). В табл. 1 приведены объемы газов, выделившиеся при разложении 1 *мл* спирта, и в скобках даны степени превращения. Повторные опыты при 260° после основной серии в большинстве случаев дали результаты, мало отличающиеся от первых опытов при 260°, из чего можно было заключить, что во время опытов состояние катализаторов по сравнению с исходным не изменялось. Выделение газообразных продуктов реакции во время опытов происходило вполне равномерно. Константы скоростей реакций были рассчитаны по приближенному уравнению мономолекулярных реакций в потоке $k = \frac{N \cdot m}{M - m/2}$, предложенному Баландиным и Борком [14]. Полученные данные приведены в табл. 2, в которой в каждой клеточке приведены три числа — величины k для опытов с катализаторами, прокаленными при 400° (верхняя строчка), при 600° (средняя строчка) и 750° (нижняя строчка). Табл. 2 показывает, что во всех случаях, даже при преобладании окиси железа в катализаторах, k дегидратации значительно превышает k дегидрогенизации (ниже обозначается k').

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Рассмотрение данных о степенях превращения, приведенных в табл. 1, показывает, что общая дегидратирующая активность катализаторов ниже, чем у Al_2O_3, и уменьшается с увеличением содержания Fe_2O_3 в них, несмотря на то, что некоторые из смешанных катализаторов имеют бо́льшую удельную поверхность S, чем полученная в ана-

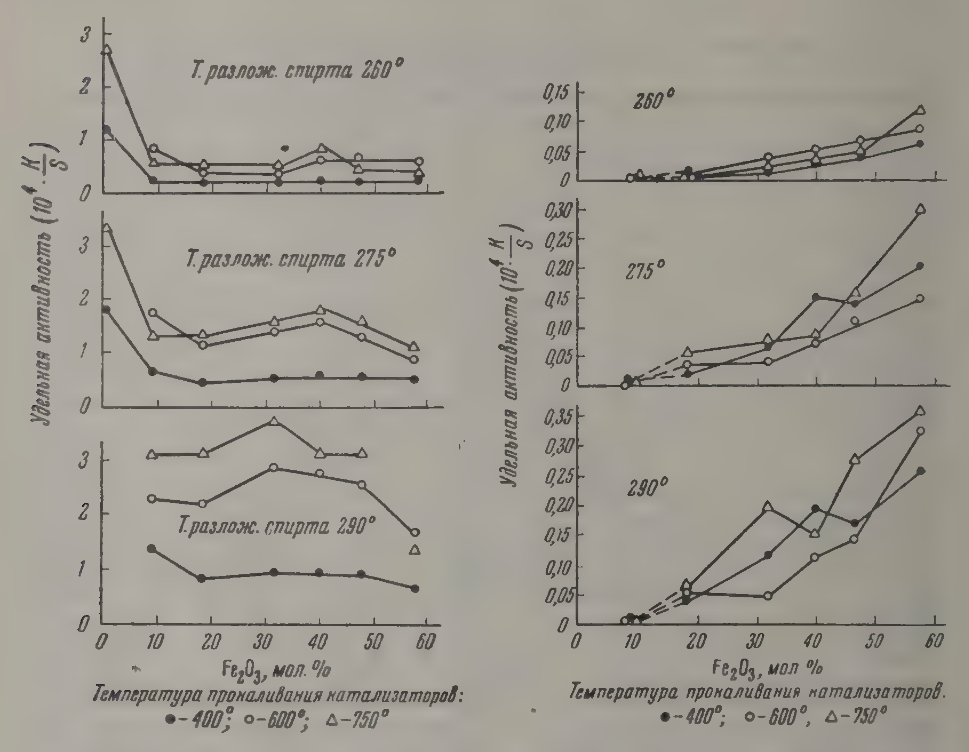
Таблица 2

Константы скоростей дегидратации и дегидрогенизации i-C_3H_7OH на $Al_2O_3—Fe_2O_3$-катализаторах

Содержание Al_2O_3 в мол. %	$k_{260°}$		$k_{275°}$		$k_{290°}$	
	C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2
100	0,083 — 0,101	0 — 0	0,128 — 0,124	0 — 0	— — —	— — —
92	0,0136 0,039 0,020	0 0 0	0,051 0,083 0,043	0 0 0	0,106 0,112 0,106	0 0 0
82	0,010 0,020 0,014	0,0005 0,0010 0,0006	0,037 0,064 0,041	0,002 0,0019 0,002	0,074 0,112 0,097	0,004 0,003 0,002
68	0,011 0,040 0,076	0,0015 0,0013 0,0005	0,039 0,058 0,029	0,005 0,002 0,002	0,075 0,115 0,078	0,009 0,002 0,004
60	0,011 0,027 0,020	0,003 0,002 0,0009	0,040 0,062 0,040	0,001 0,003 0,0016	0,071 0,111 0,065	0,014 0,004 0,003
54	0,012 0,023 0,009	0,003 0,0025 0,0009	0,049 0,049 0,027	0,010 0,004 0,003	0,065 0,098 0,062	0,012 0,006 0,005
43	0,011 0,020 0,011	0,005 0,003 0,003	0,032 0,036 0,020	0,016 0,006 0,006	0,051 0,061 0,028	0,020 0,012 0,007

логичных условиях Al_2O_3. Дегидрогенизация спирта становится измеримой на катализаторах с $Fe_2O_3 > 8—10$ мол. % и усиливается с возрастанием концентрации железа. Оба указанные соотношения имеют место при всех трех температурах прокаливания катализаторов. Соответственно этому в изменении констант скорости дегидратации наблюдается следующий ход: переход от чистой Al_2O_3 к смешанным катализаторам сопровождается значительным падением величины k. После этого k последовательно уменьшается с увеличением содержания Fe_2O_3 в катализаторах во всех случаях, кроме прокаленных при 400°: в этом случае k мала и почти не изменяется с изменением содержания Fe_2O_3. Наоборот, k' возрастает во всех случаях при переходе от катализаторов с малым к катализаторам с большим содержанием Fe_2O_3. Величины k и k' использованы нами для расчета удельной активности $A_{уд}$ и коэффициента избирательности $K_и$ действия катализаторов.

Удельная активность и фазовый состав катализаторов. Удельная активность выражена в форме, предложенной Боресковым [15]: $A = k/S$, где k — константа скорости реакции, а S — величина удельной поверхности в $м^2/г$. Ниже обозначение $A_{уд}$ принято для дегидратации, а $A'_{уд}$ — для дегидрогенизации; в целях удобства, величины k/S умножены на 10^4. Ход изменений $A_{уд.}$ с составом и температурой прокаливания представлен на фиг. 1, а аналогичная картина для $A'_{уд}$ — на



Фиг. 1. Зависимость удельной активности (дегидратация) от состава катализаторов

Фиг. 2. Зависимость удельной активности (дегидрогенизация) от состава катализаторов

фиг. 2. Рассмотрение этих фигур ясно показывает, что $A_{уд}$ и $A'_{уд}$ увеличиваются с повышением температуры разложения спирта в пределах каждой серии (400, 600 и 750°) катализаторов. Температура прокаливания катализаторов также оказывает на них влияние: с ее повышением $A_{уд}$ и $A'_{уд}$ возрастают, хотя имеются отдельные случаи, когда при 600° получены более высокие значения, чем при 750°. Поскольку это имеет место не при всех температурах разложения спирта, например только при 260° у катализаторов с 8 и 46 мол. % Fe_2O_3, можно предположить, что эти немногочисленные отступления от общего хода являются результатом некоторых ошибок измерений величин S или скоростей реакций. Величина этих отклонений невелика, а поэтому они едва ли заслуживают более подробного обсуждения.

Первое, что бросается в глаза на фиг. 1, это то, что $A_{уд}$ всех смешанных катализаторов гораздо более низка, чем активность чистой γ-Al_2O_3, полученной тем же методом и в аналогичных условиях. При этом следует отметить, что опыты с Al_2O_3 при 290° не проводились ввиду того, что уже при 275° достигалась очень высокая степень превращения, порядка 97%, и дальнейшее повышение температуры опы-

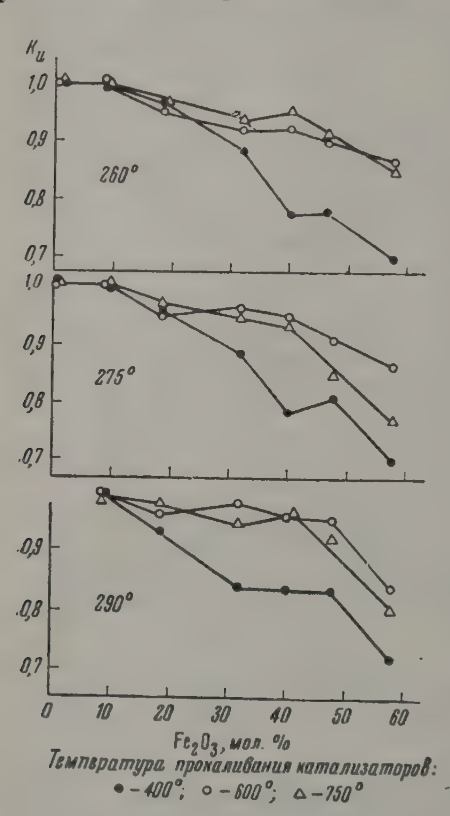
тов было нецелесообразным. Таким образом, опыты показали, что как общая, так и удельная дегидратирующая активность уменьшаются при введении Fe_2O_3 в катализатор, т. е. при переходе от Al_2O_3 к смешанным катализаторам. Причины этого становятся ясными при рассмотрении фазового состава, определение которого описано в работе [13]. Оказывается, что Fe_2O_3 в катализаторах частично находится в виде твердого раствора в γ-Al_2O_3, причем уже при 8 мол. % Fe_2O_3 образуется насыщенный раствор, а избыточная Fe_2O_3 при более высоких ее концентрациях в катализаторах в свою очередь находится в виде фазы, представляющей твердый раствор в ней Al_2O_3. Образование твердого раствора Fe_2O_3 в Al_2O_3 сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки Al_2O_3. Резкое изменение активности при введении Fe_2O_3 в Al_2O_3 является результатом образования твердого раствора, т. е. изменения химической природы дегидратирующего компонента (и фазы) катализатора и связанных с ним изменений электронного состояния и параметров решетки. Поскольку уже при 8 мол.% растворенной в Al_2O_3 окиси железа образуется насыщенный раствор, дегидратирующая активность должна была бы при увеличении содержания Fe_2O_3 оставаться хотя и более низкой, чем у Al_2O_3, но постоянной. Однако, как это видно по кривым фиг. 1, это не имеет места. Даже у катализаторов, прокаленных при 400°, у которых ход изменений $A_{уд}$ близок к линейному, активность меняется с составом тем заметнее, чем выше температура разложения спирта. Прокаливание же катализаторов при 600 и 750° приводит уже к большим изменениям $A_{уд}$ и появлению максимумов при 30—40 мол. % Fe_2O_3. Мы полагаем, что ход изменений дегидратирующей активности с составом катализаторов можно объяснить тем, что на границах раздела фаз локализуются наиболее активные центры поверхности катализатора (что ранее было экспериментально показано в работах [16, 17]). При этом нарастание концентрации Fe_2O_3 должно до известного предела приводить к увеличению межфазовой поверхности, а затем после достижения некоторой концентрации относительная доля межфазовой поверхности должна уменьшаться с ростом содержания Fe_2O_3.

Локализация наиболее активных участков поверхности на межфазовой границе должна быть связана с явлениями диффузии в твердых телах. Взаимное проникновение в поверхностных слоях этих фаз должно приводить к возникновению локальных метастабильных образований на поверхности и к резкому изменению электронных ее свойств, т. е. к изменению реакционной способности поверхности. Возможно также, что на границе раздела фаз облегчается десорбция продуктов реакции под влиянием воздействия второй фазы и ускорение реакции происходит за счет этого фактора.

Продолжая сопоставление результатов, иллюстрирующих влияние термической обработки на свойства катализаторов, следует отметить, что катализаторы, прокаленные при 400°, очень высокодисперсны и имеют сравнительно слабо выраженную кристаллическую структуру, как это было выяснено рентгенографически [13]: повышение температуры прокаливания приводит к более резко выраженной кристалличности и, соответственно, к более высокой удельной активности, как это видно из фиг. 1. При этом величины удельной поверхности уже не играют роли, поскольку $A_{уд}$ выражена как активность 1 $м^2$ поверхности. Анализ пористой структуры катализаторов [12] показал, что средний диаметр пор заметно возрастает с температурой прокаливания соответственно росту кристаллов в катализаторе, что сказывается на величинах $A_{уд}$ в большей степени в интервале температур 400—600°, чем в интервале 600—750°. По-видимому, прокаливание при 600° достаточно для того, чтобы получалась пористая структура, делающая всю поверхность катализатора доступной для молекул реагирующего вещества. Можно доба-

вить, что наиболее активные из смешанных катализаторов образцы с 32—40 мол. % Fe_2O_3 оказались наиболее неоднородно пористыми.

Как уже было упомянуто выше, катализаторы с содержанием Fe_2O_3 менее 18 мол. % совершенно не дегидрировали спирт в исследованном температурном интервале: $A'_{уд}=0$. При 18 мол. % Fe_2O_3 $A'_{ду}$ мала, но быстро и не линейно возрастает с увеличением содержания Fe_2O_3, а также с повышением температуры разложения, как это ясно из фиг. 2. Специальные опыты с чистой Fe_2O_3, приготовленной в аналогичных условиях, показали, что при 290° она в основном дегидрирует изопропиловый спирт (H_2 90%, C_3H_6 10%). Поэтому, естественно, увеличение концентрации Fe_2O_3 после 9 мол. %, когда она еще не образует отдельной фазы, до 18%, когда она уже представлена отдельной фазой, вызывает изменение избирательности действия катализатора и частичную дегидрогенизацию спирта. Усиление дегидрогенизации с дальнейшим увеличением содержания Fe_2O_3 прежде всего следует объяснить концентрационным фактором. Однако при этом следует иметь в виду, что рентгеноструктурный анализ показал [13], что фаза Fe_2O_3 не является чистой, а представляет твердый раствор Al_2O_3 в Fe_2O_3, в котором содержание Al_2O_3 может достичь 25%. Образование такого твердого раствора в изученных катализаторах облегчено тем, что они получены совместным осаждением. Из быстрого роста $A'_{уд}$ с увеличением концентрации Fe_2O_3 в катализаторах следует, что твердый раствор Al_2O_3 в Fe_2O_3 обладает достаточно высокой дегидрирующей активностью. Однако эта активность, видимо, ниже, чем активность самой Fe_2O_3, так как $A'_{уд} \gg A_{уд}$ даже в том случае, когда в катализаторе содержится 60 мол. % Fe_2O_3 и фаза твердого раствора Fe_2O_3—Al_2O_3 преобладает. Это имеет место при всех температурах опытов.

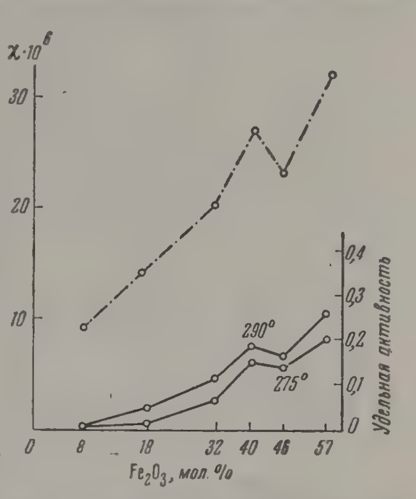


Фиг. 3. Зависимость коэффициента избирательности от состава

Избирательность действия катализаторов. На фиг. 3 представлены данные по изменению избирательности действия катализаторов с составом и температурой прокаливания. Коэффициент избирательности $K_и$ выражен в форме отношения $A'_{уд}/A_{уд}+A'_{уд}$. Наибольший диапазон изменений $K_и$ с составом наблюдается у катализаторов, прокаленных при 400°, и это имеет место для всех температур каталитических опытов. У катализаторов, прокаленных при 600 и 750°, значительные изменения $K_и$ имеют в области концентраций Fe_2O_3 от 40 до 60 мол. %, а в интервале от 0 до 40 мол. % $K_и$ меняется не сильно, причем в области 18—40 мол. % имеется участок с практически почти не изменяющимся значением $K_и$ для данной температуры прокаливания. Таким образом, ход изменений $K_и$ с составом хорошо согласуется с изложенными выше соображениями о влиянии фазового состава на активность, поскольку в области, где имеется насыщенный раствор Fe_2O_3 в Al_2O_3 $K_и$ меняется мало, а в области, где концентрация

второй фазы становится большой или даже преобладающей, $K_и$ уменьшается значительно быстрее, что при принятом выражении $K_и$ соответствует усилению дегидрогенизации.

Сопоставление с результатами магнитных измерений. Магнетохимическое исследование [13] показало существенные различия серий катализаторов, прокаленных при 400°, от таковых, прокаленных при 600 и 750°. Все катализаторы серии 400° оказались парамагнетиками, тогда как у катализаторов с 18 мол. % и более Fe_2O_3 серий 600 и 750° проявлялся ферромагнетизм — их магнитная восприимчивость зависела от напряженности поля. Поскольку сама Al_2O_3 диамагнетик, парамагнетизм серии 400° определяется растворением Fe_2O_3 в Al_2O_3. Сопоставляя ход изменений с составом дегидратирующей активности $A'_{уд}$, с одной стороны, и ход изменений с составом магнитной восприимчивости на 1 *г* катализатора χ, с другой стороны (фиг. 4), можно видеть их симбатный ход: в этой парамагнитной серии катализаторов дегидрирующая активность меняется с составом так же, как меняется магнитная восприимчивость. Следует подчеркнуть, что у работавших катализаторов серии 400° магнитная восприимчивость сильно возрастает по сравнению с исходным состоянием, причем появляется явно выраженный ферромагнетизм, увеличивающийся с возрастанием концентрации Fe_2O_3. Он, по-видимому, появляется в результате восстановления части Fe_2O_3 в Fe_3O_4. Однако это не меняет существа дела: как парамагнитная восприимчивость катализаторов этой серии до работы, так и их ферромагнетизм после каталитических опытов возрастают с концентрацией Fe_2O_3, хотя и по разным законам. Даже если допустить, что за дегидрирование спирта ответственна ферромагнитная фаза Fe_3O_4, то следует принять во внимание, что она постепенно образуется из парамагнитной фазы, и, следовательно, отмеченный параллелизм в ходе $A'_{уд}$ и χ сохраняет силу. Из приводимых ниже соображений и фактов следует, однако, что допущение того, что дегидрирование спирта идет только или преимущественно на ферромагнитной фазе, принято быть не может.



Фиг. 4. Изменение удельной активности (дегидрогенизация) и магнитной восприимчивости от состава $Al_2O_3 — Fe_2O_3$-катализаторов, прокаленных при 400°

Как уже было упомянуто, катализаторы с $Fe_2O_3 \geqslant 18$ мол. %, прокаленные при 600 и 750°, ферромагнитны. Однако ферромагнетизм их очень слаб и соответствует весьма малым концентрациям ферромагнитной фазы в катализаторах. Из сопоставления с содержанием Fe_2O_3 в катализаторах следует, что подавляющая часть Fe_2O_3 представлена и в катализаторах серии 600 и 750° парамагнитным твердым раствором Al_2O_3 в α-Fe_2O_3, что подтверждено и рентгеноструктурным анализом. Поскольку до работы катализаторы не подвергались восстановлению и Fe_3O_4 в них образоваться не могла, их ферромагнетизм мог быть обусловлен только присутствием небольших количество γ-Fe_2O_3. Таким образом, в катализаторах через некоторое время после начала реакции разложения спирта могут оказаться три фазы: парамагнитная — раствор Al_2O_3 в α-Fe_2O_3 и ферромагнитные Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3, возможно с растворенной в каждой из них Al_2O_3. Сопоставление данных по удельной активности в реакции дегидрогенизации с данными по

магнитной восприимчивости катализаторов после проведения на них реакции проливает свет на соотношение активностей парамагнитной и ферромагнитной фаз.

Ферромагнетизм работавших катализаторов усиливается по-разному в зависимости от температуры прокаливания: в наибольшей степени, как это видно из табл. 3, в которой приведены величины восприимчивости χ на 1 *г* катализатора,— он возрастает у катализаторов, прокаленных при 400°. В некоторых случаях (например при 57 мол. % Fe_2O_3) χ_{400} превышает χ_{600} в 20, а χ_{750} в 300 раз. Общая картина такова, что χ_{400} значительно больше χ_{600} и во много раз больше χ_{750} для соответствующих концентраций Fe_2O_3. Таким образом, в работавших катализаторах серии 400° концентрация ферромагнитной фазы должна быть наибольшей, что нетрудно объяснить большей легкостью восстановления F_2O_3 в Fe_3O_4 в прокаленных при более низкой температуре образцах их значительно большей удельной поверхностью, чем у соответствующих катализаторов серий 600 и 750°, облегчающей восстановление. Следовательно, если бы ферромагнитные фазы, т. е. в первую очередь Fe_3O_4, а затем и γ-Fe_2O_3, были бы ответственны за дегидрогенизацию спирта, то наибольшей активностью должны были бы обладать именно катализаторы серии 400°.

Таблица 3

Магнитная восприимчивость работавших катализаторов

Содержание Fe_2O_3 в мол. %	$\chi \cdot 10^6$ катализаторов, прокаленных при		
	400°	600°	750°
18	1 800	1 250	250
32	7 000	950	67
40	13 000	420	67
46	17 500	5 500	164
57	20 400	1 000	73

Рассмотрение данных табл. 1 и 2 и фиг. 2 показывает, что на самом деле этого нет и что прямая связь между ферромагнетизмом катализаторов и их дегидрирующей активностью отсутствует. Действительно, все катализаторы серий 600 и 750° при 260° более активны, чем соответствующие катализаторы серии 400°. При 275 и 290° картина более сложная, однако, за исключением катализатора с 40 мол. % Fe_2O_3, все катализаторы серии 750° наименее ферромагнитные, гораздо более активны, чем соответствующие катализаторы серии 400°. Некоторые катализаторы серии 600° более, а некоторые — менее активны, чем соответствующие катализаторы серии 400°, и менее активны, чем соответствующие катализаторы серии 750°. Из того, что Fe_3O_4 в катализаторах образуется только в результате взаимодействия Fe_2O_3 со спиртом или H_2, выделяющимся при дегидрогенизации, следует, что эта фаза должна локализоваться в поверхностных слоях зерна катализаторов и что в отношении распределения или расположения этой фазы в катализаторах всех трех серий существенных различий быть не может.

Все изложенное выше показывает, что в основном реакция дегидрогенизации i-C_3H_7OH происходит на парамагнитной фазе — твердом растворе Al_2O_3 в Fe_2O_3. Если бы активность ферромагнитной фазы хоть немного превышала бы активность твердого раствора Al_2O_3—Fe_2O_3, то это сказалось бы на результатах реакции даже при малых концентрациях Fe_3O_4 в форме некоторой пропорциональности изменений активности и величины ферромагнетизма. Из отсутствия этой связи можно заключить, что либо активности твердого раствора и Fe_3O_4 равны, либо, что более вероятно, твердый раствор Al_2O_3 — Fe_2O_3 более активен.

Выше мы не обсуждали возможности присутствия в работавших катализаторах металлического железа, поскольку фазовым анализом оно обнаружено не было. Однако отрицательный результат рентгеновского анализа не исключал возможности присутствия металлического железа на поверхности, что мы по ряду соображений считали маловероятным. Совсем недавно появилась работа Комарова и Буревовой [18], авторы

которой прямыми опытами разложения i-C_3H_7OH на металлическом железе показали аналитическим и микрографическим методами, что оно частично окисляется и его поверхность после опытов состоит из закиси железа. Таким образом, изложенные выше соображения о фазовом составе и дегидрирующей активности нашли еще одно подтверждение.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние состава и условий термической обработки Al_2O_3—Fe_2O_3-катализаторов на удельную активность $A_{уд}$ дегидратации и $A'_{уд}$ дегидрогенизации i-C_3H_7OH при 260—290°.

2. Дегидратация спирта идет на фазе Al_2O_3 с растворенной в ней Fe_2O_3. Добавка Fe_2O_3 сильно понижает $A_{уд}$ Al_2O_3, хотя она и проходит через максимум при 32—40 мол. % Fe_2O_3. С повышением температуры прокаливания катализаторов от 400 до 750° $A_{уд}$ возрастает.

3. Дегидрогенизация, обусловленная твердым раствором Al_2O_3 в Fe_2O_3, становится заметной, начиная с $Fe_2O_3 = 18$ мол. %; $A'_{уд}$ быстро, но не линейно, возрастает с концентрацией Fe_2O_3 и с повышением температуры прокаливания катализаторов.

4. $A'_{уд}$ у катализаторов, прокаленных при 400° (все парамагнитны), меняется с составом симбатно с величиной магнитной восприимчивости. Связи между ферромагнетизмом катализаторов и $A'_{уд}$ не обнаружено.

5. Хотя некоторые Al_2O_3—Fe_2O_3-катализаторы имеют значительно бóльшую удельную поверхность, общая дегидратирующая их активность ниже, чем у полученной в аналогичных условиях Al_2O_3.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, М. П. Несвижский и Т. К. Козминская, Ж. общ. химии **2**, 601 (1933).
2. Н. И. Шуйкин, А. А. Баландин и З. И. Плоткин, Ж. общ. химии **4**, 1444 (1934).
3. Н. И. Шуйкин, А. Н. Биткова и А. Ф. Ермилина, Ж. общ. химии **6**, 774 (1936).
4. М. Я. Каган, Н. М. Российский и С. М. Черцов, Ж. общ. химии **3**, 337 (1933).
5. Б. Н. Долгов и Ю. Н. Вольнов, Ж. общ. химии **3**, 313 (1933).
6. Н. Козлов и Н. Голубовская, Ж. общ. химии **6**, 1506 (1936).
7. R. M. Evans, W. L. Newton, Industr. and Engng Chem. **18**, 513 (1926).
8. B. Neumann, G. Köhler, Z. Elektrochem. **34**, 218 (1928).
9. G. B. Simek, R. Kassler, Chimie et Industrie **31**, 330 (1934).
10. J. Eckell, Z. Elektrochem. **38**, 918 (1932); **39**, 807, 855 (1933).
11. H. Heinemann, R. W. Wert, W. S. W. McCarter, Industr. and Engng Chem. **41**, 2928 (1949).
12. А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая, Докл. АН СССР, **122**, № 1, 86 (1958).
13. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов и Л. А. Слинкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 163.
14. А. А. Баландин и А. Х. Борк, Z. physikal. Chem. **B33**, 54, 73 (1936).
15. Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов, Ж. физ. химии **26**, 1814 (1952).
16. А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн, J. Amer. Chem. Soc. **1935**, 1143; Z. physikal. Chem. **B31**, 195 (1936).
17. А. М. Рубинштейн и Е. П. Грачева, Ж. физ. химии **8**, 725 (1936).
18. В. А. Комаров и Н. С. Буревова, Уч. зап. ЛГУ, № 211, серия хим. наук, вып. 15, 200 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

ПАРОФАЗНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА НА ТРЕХЗАМЕЩЕННОМ ФОСФОРНОКИСЛОМ КАЛЬЦИИ

Трехзамещенный фосфорнокислый кальций является активным, стабильным и специфично действующим катализатором реакций гидролиза, гидратации и дегидратации. Недавно было установлено, что он катализирует также гидролитическое расщепление окиси мезитила в ацетон [1] и циклогексилиденциклогексанона-2 в циклогексанон [2]. Можно предположить, что активность фосфата в процессах кислотно-основного характера обусловлена его слабокислыми свойствами [3].

В настоящей работе изучались каталитические свойства фосфата кальция в реакции гидратации окиси пропилена. Обзор работ по гидратации органических окисей дан в монографии Курме и Джонстона [4]. Окись этилена не реагирует с парами воды даже при 200° [5], но в присутствии катализаторов H^+- и OH^--ионов гидратируется уже при комнатной температуре. В промышленных целях окись этилена гидратируют в жидкой фазе в присутствии минеральной кислоты (например 0,5%-ной серной кислоты) при 50—70°. Выход гликоля превышает 90% теорет. [4]. Реакция может быть осуществлена и в отсутствие катализаторов в жидкой фазе при 180—200° под давлением. Для предотвращения образования полигликолей как в присутствии катализатора, так и без него, применяют большой избыток воды (в 12—20 раз). Последнее обстоятельство, связанное с значительным расходом тепла при выделении продукта, а также трудности, возникающие при дополнительной тщательной очистке продуктов реакции от примеси кислоты, заставляют искать новые способы проведения этого процесса. В частности, перспективным, по-видимому, является метод гетерогенной парофазной гидратации. Гидратация окисей на твердых катализаторах мало изучена. Основной трудностью при осуществлении парофазной гидратации окисей является их склонность к изомеризации в соответствующие альдегиды или кетоны. При гидратации окиси этилена на силикагеле, фосфорной кислоты на силикагеле, на окиси алюминия или тория в интервале температур 153—167° при молярном отношении воды к окиси от 2 до 19 получалась водно-альдегидная смесь, и гликоль не был обнаружен в продуктах реакции [6]. Только нанесенная на окись алюминия окись серебра (8,7%) катализировала реакцию гидратации. При 150—210° конверсия окиси этилена за один проход составляла 20—30%. После 5—6 час. работы активность катализатора сильно снижалась вследствие блокирования его поверхности смолообразными продуктами. После обработки перегретым паром активность катализатора восстанавливалась не полностью. В качестве катализаторов гидратации окиси этилена рекомендованы также ионообменивающие смолы — кислые и основные. При 115°, небольшом давлении и молярном отношении вода : окись этилена 10 : 1 выход гликоля составил 80—85% [7].

Результаты нашей работы показывают, что трехзамещенный фосфорнокислый кальций является активным и селективно действующим катализатором реакции гидратации окисей в паровой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на установке проточного типа, описанной ранее [1]. Температура в слое контакта поддерживалась с точностью ±1°. В пирексовую трубку загружалось 20 *мл* фосфорнокислого кальция в форме гранул размером 2×3 *мм*, полученного из хлористого кальция и диаммонийфосфата. После каждого опыта катализатор регенерировался воздухом в течение 2 час. при 400—450°. Окись пропилена и вода в определенных отношениях с равномерной скоростью подавались на катализатор при помощи автоматического дозера и прерывателя [8]. Шприц дозера, из которого подавалась окись пропилена, охлаждался льдом. Скорость пропускания окиси этилена определялась по реометру.

Анализ продуктов реакций. Обычно в каждом опыте через катализатор пропускались 8,5 *мл* (7,1 *г*) окиси пропилена. Продукты реакции подвергались фракционированию на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок. При температуре 33—35° отгонялась непрореагировавшая окись. Затем отбиралась широкая фракция 45—90°, содержавшая, вероятно, аллиловый спирт и пропионовый альдегид. Например в опыте при 232°, молярном отношении вода : окись пропилена 12 : 1 и времени контакта 15,7 сек. получено 0,7 *г* этой фракции, в которой оксимированием было определено 11,6% карбонилсодержащего соединения, считая на пропионовый альдегид. Методом гидрирования в присутствии скелетного никелевого катализатора при 20° в ней найдено 35,2% непредельного соединения, считая на аллиловый спирт.

При 100° отбиралось некоторое количество чистой воды. В кубе оставалась водногликолевая смесь, содержавшая 10—15% гликолей. В отдельных опытах, при накоплении достаточного количества водного раствора гликоля, он подвергался разгонке с выделением гликоля. Содержание гликоля в водном растворе определялось по величине показателя преломления [4], так как катализат состоял только из воды и гликолей, а количество ди- и полигликолей не превышало 15—20% общего количества гликоля. В контрольных опытах была найдена удовлетворительная сходимость между количествами пропиленгликоля, выделенными при ректификации и определенными рефрактометрически.

В опытах использовалась окись пропилена, предварительно перегнанная над металлическим натрием: т. кип. 34,0—34,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3657; d_{20}^{20} 0,8306. Окись этилена применялась продажная.

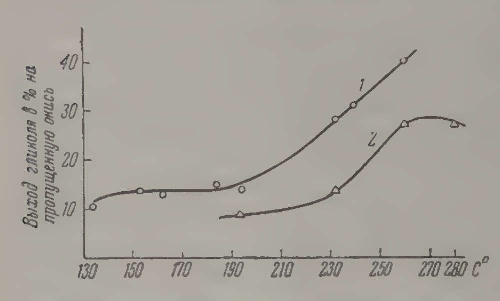
Влияние температуры, времени контакта и отношения вода : окись пропилена. Влияние температуры на степень превращения окиси пропилена показано в опытах 1—12 (таблица) и на фиг. 1. Из приведенных

Таблица

Влияние температуры, времени контакта и отношения вода : окись пропилена на выход пропиленгликоля

Номер опыта	Температура в °C	Время контакта в сек.	Молярное отношение вода : :окись пропилена	Выход пропиленгликоля на пропущенную окись в %	Номер опыта	Температура в °C	Время контакта в сек.	Молярное отношение вода : :окись пропилена	Выход пропиленгликоля на пропущенную окись в %
1	134	9,4	6,8 : 1	11	11	260	4,7	6,8 : 1	27
2	153	9,4	6,8 : 1	14	12	280	4,7	6,8 : 1	27
3	163	9,4	6,8 : 1	13	13	232	3,1	6,8 : 1	11
4	184	9,4	6,8 : 1	15	14	232	4,7	6,8 : 1	14
5	194	9,4	6,8 : 1	14	15	232	9,4	6,8 : 1	28
6	232	9,4	6,8 : 1	28	16	232	14,0	6,8 : 1	48
7	240	9,4	6,8 : 1	31	17	260	4,7	3,3 : 1	21
8	260	9,4	6,8 : 1	40	18	260	4,7	6,8 : 1	28
9	193	4,7	6,8 : 1	9	19	260	4,7	13,2 : 1	38
10	232	4,7	6,8 : 1	14	20	260	4,7	19,7 : 1	50

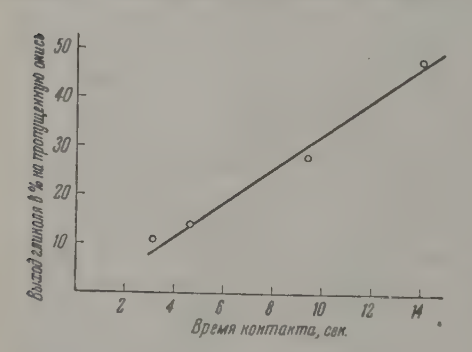
данных видно, что в интервале температур 130—194° (опыты 1—5) выход гликоля мало изменяется. Продукты побочных реакций отсутствуют. При повышении температуры до 260° выход гликоля начинает быстро возрастать и составляет при 232° 28%, а при 260° 40%. Одновременно становится заметным образование побочных продуктов, составляющих фракцию с т. кип. 45—90°. При уменьшении времени контакта (опыты 9, 10) в интервале температур 190—230° выход гликоля также мало изменился (с 9 до 14%), а в интервале температур 230—260° увеличился до 27%. При дальнейшем повышении температуры до 280° выход гликоля незначительно изменялся, но одновременно образовалось до 20% побочных продуктов.



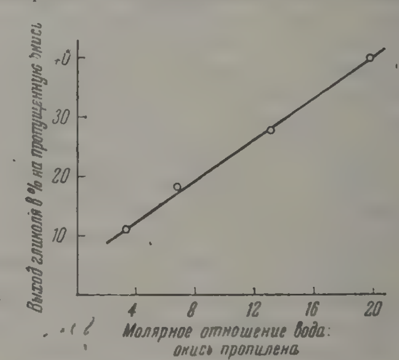
Фиг. 1. Влияние температуры на выход пропиленгликоля при времени контакта 9,4 сек. (*1*) и 4,7 сек. (*2*)

Изучалось влияние времени контакта между 3,1 и 14,0 сек. Из опытов 13—16 и фиг. 2 видно, что при 232° и молярном отношении вода : окись пропилена 6,8 : 1 наблюдалась почти прямая зависимость между выходом гликоля и временем контакта. При времени контакта 14,0 сек. степень превращения окиси в гликоль составила 48%. Однако с ростом времени контакта увеличивается образование побочных продуктов и уменьшается выход гликоля на прореагировавшую окись.

Из опытов 17—20 и фиг. 3 видно, что имеется линейная зависимость между выходом пропиленгликоля и молярным отношением вода : окись



Фиг. 2. Влияние времени контакта на выход пропиленгликоля



Фиг. 3. Влияние молярного отношения вода : окись пропилена на выход пропиленгликоля

пропилена. При 260°, времени контакта 4,7 сек. и молярном отношении вода : окись 19,7 : 1 выход гликоля достиг 50%. В опытах 18—20 выход гликоля на прореагировавшую окись составлял 90—93%. Важно, что в присутствии большого избытка воды не только возрастает выход гликоля, но уменьшается также образование продуктов побочных реакций (фракция с т. кип. 45—90°).

Изучение стабильности катализатора. В целях выяснения устойчивости катализатора в исследуемом процессе были проведены два продолжительных опыта. Собранные водногликолевые смеси подвергались разгонке с выделением чистого пропиленгликоля.

Опыт 21. Через 20 *мл* катализатора при 232° и времени контакта 4,7 сек. пропускались вода и окись пропилена в молярном отношении 6,4 : 1. Всего было пропущено 115 *мл* окиси пропилена. В течение 18 час.

работы без регенерации не было замечено изменения активности катализатора, выход пропиленгликоля, определявшийся каждые 2 часа, колебался в пределах 12,5—15,5%.

Опыт 22. При 232°, времени контакта 9,4 сек. и молярном отношении вода : окись пропилена 19,7 : 1 через 60 *мл* катализатора за 14 час. работы без регенерации было пропущено 42,5 *мл* окиси пропилена. Через каждые 2 часа проводились контрольные анализы. Выход пропиленгликоля составлял 50—57%.

При пропускании в аналогичных условиях смеси окиси, воды и гликоля активность катализатора быстро снижалась, а после регенерации—восстанавливалась. Из продуктов, собранных в опытах 21 и 22, разгонкой при 10 *мм* были выделены две фракции: фракция I с т. кип. 80—83° состояла в основном из пропиленгликоля, а фракция II с т. кип. 90—108° — из дипропиленгликоля. В опыте 21 ди- и полигликоли составляли 15% от общего количества гликолей, а в опыте 22—17%. Легкокипящих продуктов (45—90°) в последнем опыте образовалось ~5%.

Гидратация окиси этилена. Были проведены также опыты по гидратации окиси этилена. Содержание этиленгликоля в катализатах определялось рефрактометрически. При 232°, молярном отношении вода : : окись этилена 12,4 : 1 и времени контакта 10,1 сек. выход этиленгликоля составил 37,0%. Ацетальдегида образовалось 1,6—1,7% на пропущенную окись.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Установлено [9], что катализируемая H^+-ионами гидратация окиси этилена в жидкой фазе протекает по механизму

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + H^+ \rightleftarrows \underset{\diagdown OH^+ \diagup}{CH_2—CH_2}; \qquad (1)$$

$$\underset{\diagdown OH^+ \diagup}{CH_2—CH_2} \rightarrow {}^+CH_2—CH_2OH; \qquad (2)$$

$${}^+CH_2—CH_2OH + H_2O \rightleftarrows CH_2OH—CH_2OH + H^+. \qquad (3)$$

Стадия (2) является наиболее медленной. Образование полигликолей также протекает через оксониевый комплекс

$${}^+CH_2—CH_2OH + CH_2OH—CH_2OH \rightleftarrows CH_2OHCH_2OCH_2CH_2OH + H^+.$$

Вероятно, по этому же механизму протекает и парофазная гидратация окиси этилена, катализируемая кислыми ионообменными смолами [10]. Совершенно иной механизм был предложен для парофазной гидратации окиси этилена на твердом катализаторе — окись серебра на окиси алюминия [6]. Каталитическое действие окиси серебра было объяснено активированием молекулы воды

$$Ag_2O + H_2O\ (газ) = Ag_2O\,(H_2O)\ldots \qquad (1)$$

Образовавшийся комплекс реагирует с неактивированной молекулой окиси

$$Ag_2O\,(H_2O) + C_2H_4O = (CH_2OH—CH_2OH)\,Ag_2O. \qquad (2)$$

Далее следует наиболее медленная стадия процесса — десорбция образовавшегося гликоля

$$(CH_2OH—CH_2OH)\,Ag_2O \rightarrow CH_2OH—CH_2OH\ (газ) + Ag_2O \qquad (3)$$

и регенерация катализатора. Однако, если активирование органического компонента реакции на этом катализаторе не является обязательным, тогда остается непонятным, каким путем в процессе образуется альдегид.

Полученные в нашей работе данные позволяют думать, что гидратация окисей в присутствии фосфата кальция протекает по тому же механизму, что и в жидкой фазе в присутствии H^+-ионов. Это подтверждается линейной зависимостью выхода гликоля от времени контакта и согласуется с поведением фосфатного катализатора в других процессах гидролиза и гидратации.

При парофазной гидратации окисей на твердых катализаторах проявляется ряд особенностей, связанных с различной адсорбируемостью воды, исходной окиси и образующихся гликолей. В частности, этим можно объяснить медленное увеличение выхода гликолей на фосфате кальция при повышении температуры в определенном интервале, а также прямую зависимость выхода гликолей от избытка воды. Вероятно, повышение температуры и увеличение избытка воды ускоряет десорбцию гликолей, блокирующих поверхность катализатора. Высокая специфичность фосфата кальция в реакции гидратации позволила предположить, что легко протекающая на других катализаторах изомеризация окиси на этом катализаторе затруднена. Проведенные опыты подтвердили это. Так, при пропускании над катализатором окиси пропилена в отсутствие воды при 210° и времени контакта 7 сек. образовывалось менее 1% аллилового спирта и пропионового альдегида, а при 280°—8%. Аллиловый спирт на этом катализаторе при 230° совершенно не изменяется, а при 320° только на 4% изомеризуется в альдегид.

Представлялось интересным сопоставить результаты настоящей работы с полученными на других катализаторах в сходных температурных условиях. При применении основного катализатора — фосфорнокислого лития — окись пропилена в отсутствие воды легко изомеризуется в аллиловый спирт и пропионовый альдегид [11]. В опытах с фосфорной кислотой на силикагеле окись этилена претерпевает только изомеризацию, но не гидратируется. В присутствии серной кислоты, окиси серебра, ионообменной смолы и фосфата кальция избирательно протекает реакция гидратации. Фосфатный катализатор выгодно отличается от окиси серебра своей избирательностью действия, стабильностью и регенерируемостью. Выявленная стабильность и специфичность действия фосфатного катализатора, возможно, позволит использовать его в практике. При этом целесообразно осуществить непрерывный процесс с конденсацией высококипящего гликоля, а непрореагировавшую окись и пары воды возвращать в реакцию.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась каталитическая активность трехзамещенного фосфорнокислого кальция в реакции парофазной гидратации окиси пропилена в пропиленгликоль.

2. Фосфорнокислый кальций является стабильным и селективно действующим катализатором этой реакции.

3. Исследовалось влияние температуры, времени контакта и избытка воды на выход гликоля. В оптимальных условиях в реакции образу-

ются значительные количества гликоля, выход которого, например при 232°, достигает 50—57%. Сходные результаты были получены при гидратации окиси этилена.

4. Высокая специфичность фосфатного катализатора в реакции гидратации окиси пропилена согласуется с тем, что он почти совершенно не катализирует изомеризацию окиси в аллиловый спирт и пропионовый альдегид.

5. Обсужден механизм реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 513.
2. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 1264.
3. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 1328.
4. G. O. Curme, F. Johnston, Glycols, N. Y., 1953.
5. I. H. Brönsted, M. Kilpatrick, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 428 (1929).
6. R. R. Cartmell, I. K. Galloway, R. W. Olson, J. M. Smith, Industr. and Engng. Chem. **40**, 389 (1948).
7. L. M. Reed, D. A. Wenzel, I. B. O'Hara, Industr. and Engng. Chem. **48**, 205 (1956).
8. В. В. Патрикеев и В. А. Ферапонтов, Передовой научно-технический и производственный опыт, Гостехника СССР и АН СССР (II) 1957, стр. 57—75.
9. F. A. Long, I. G. Pritchard, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2663 (1956).
10. G. H. Hamilton, A. B. Metzner, Industr. and Engng. Chem. **49**, 838 (1957).
11. П. Г. Сергеев, Л. М. Букреева и А. Г. Полковникова, Ж. прикл. химии, № 9, 1415 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Н. П. КЕЙЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

Квантово-механический расчет задачи о взаимодействии металла со свободной молекулой, решенный как многоэлектронная задача, дал неожиданный результат. В силу высокой величины экранирования заряда адсорбированной молекулы на металлических катализаторах, в отличие от полупроводниковых, изменение теплот и энергий активации адсорбции под влиянием взаимодействия должно отсутствовать. Согласно расчету, проведенному Бонч-Бруевичем и Гласко [1], на металлических катализаторах с однородной поверхностью, вплоть до высоких степеней покрытия поверхности, должны иметь место ленгмюровские закономерности. Закономерности химической адсорбции и катализа, обнаруженные на опыте на металлических катализаторах, не отличаются от тех, которые наблюдаются на окисных и других контактах. В подавляющем большинстве исследований имеют место зависимости неленгмюровского типа, которые многими авторами связываются с влиянием изменения работы выхода и другими факторами, условно названными «взаимодействием» адсорбированных молекул [2—3]. Де-Бур [4] считает основной причиной изменений теплот и энергий активации адсорбции на металлах изменение работы выхода электронов под влиянием образования заряженного слоя адсорбированных молекул. Ввиду распространенности представления о первостепенной роли влияния взаимодействия на закономерности химической адсорбции, представлялось интересным выяснить этот вопрос экспериментально.

Наличие изотопных методов дает возможность оценить степень влияния неоднородности и взаимодействия на закономерности химической адсорбции. Исследование кинетических закономерностей обмена адсорбированного меченого газа с газом, отличающимся изотопным составом, позволяет количественно исследовать влияние неоднородности в условиях, исключающих влияние взаимодействия [5]. Применение статистического анализа к исследованию кинетических закономерностей обмена позволяет получить более надежные сведения о неоднородности активной поверхности по энергиям активации процесса обмена [6]. При любом механизме обмена энергии активации этого процесса связаны с теплотами адсорбции. Предложенный автором «десорбционный изотопный метод» исследования взаимодействия позволяет изучать влияние его на химическую адсорбцию независимо от неоднородности активной поверхности [7]. Применяя эти методы, могут быть получены необходимые сведения о степени влияния на химическую адсорбцию неоднородности и «взаимодействия».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались два типа никелевых катализаторов, приготовленных различными методами: образец 1, приготовленный восстановлением гранулированной закиси никеля в токе водорода при 300° в течение 20 час. Образец перед опытом довосстанавливался водородом в реакторе при 500°, затем обезгаживался откачкой до давления 10^{-6} *мм* при той же температуре. Удельная поверхность, найденная из измерения равновесной адсорбции бензола, равнялась 12±1,5 *м²/г*. Рентгеноструктурный анализ показал, что в этих условиях получается металлический никель и окисная фаза отсутствует. Образец 2 приготовлялся по способу Бага и Егупова (видоизмененный способ Ренея) выщелачиванием мелкоразмолотого 50%-ного сплава никеля с алюминием. При этом получается очень активный катализатор с удельной поверхностью 14±1,5 *м²/г*. Рентгеноструктурный анализ показал, что этот катализатор наряду с металлическим никелем содержит доли Al_2O_3. Катализатор хранился под водой, загружался в реактор во влажном состоянии. Перед опытом, как и предыдущий образец, он довосстанавливался при 500° водородом и затем обезгаживался. Высушенный на воздухе он был значительно менее активен [8].

Закономерности адсорбции ацетилена. Адсорбция ацетилена протекает на обоих контактах при 0° со значительной скоростью, которая растет с температурой. На образце 1 степени заполнения поверхности ацетиленом невелики и составляют 5—10% от монослоя. На образце 2, напротив, степени заполнения доходят при комнатной температуре до 70% и выше. Адсорбция ацетилена на Al_2O_3 проверялась; она мала и не превышает 2—3% от монослоя. Значительная часть ацетилена, до 40%, не удаляется с катализатора даже обезгаживанием при 500°. Повторная адсорбция после обезгаживания при 500° идет значительно ниже, чем первоначальная. Кинетический закон адсорбции на свежетренированных катализаторах хорошо воспроизводится и позволяет определить температурную зависимость адсорбции. На фиг. 1 представлены кинетические изотермы адсорбции, измеренные при 0 и 19,5° при близких исходных давлениях в координатах десятичный логарифм адсорбции, выраженной в *см³/г* и логарифм времени. Можно видеть, что за исключением начальной адсорбции, имеющей место в период от впуска до 1 мин., все точки ложатся в этих координатах на прямые, наклон которых растет с температурой. В табл. 1 представлены константы, характеризующие кинетические изотермы, удовлетворяющие закону

Таблица 1

Константы, характеризующие кинетические изотермы адсорбции ацетилена на никеле (образец 2)

Номер опыта	Температура в °С	Давление в *мм* рт. ст.	$1/n$	$\alpha \cdot 10^4$ в $(кал/М)^{-1}$	$\lg A$
1	19,5±0,1	4,55	0,25	4,37	—0,26
2	19,5±0,1	4,35	0,23	3,86	—0,25
3	0	4,48	0,21	3,85	—0,41
4	0	4,48	0,21	3,85	—0,41

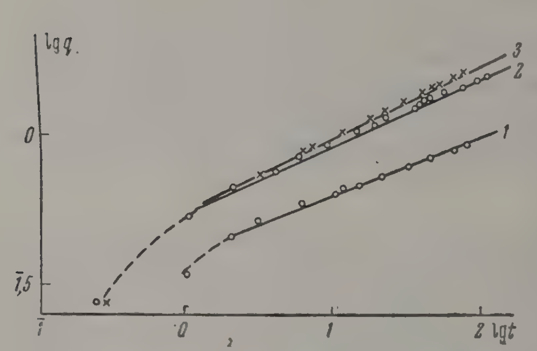
$$q = At^{1/n}, \quad (1)$$

выведенному в статистической теории процессов на неоднородных поверхностях [9].

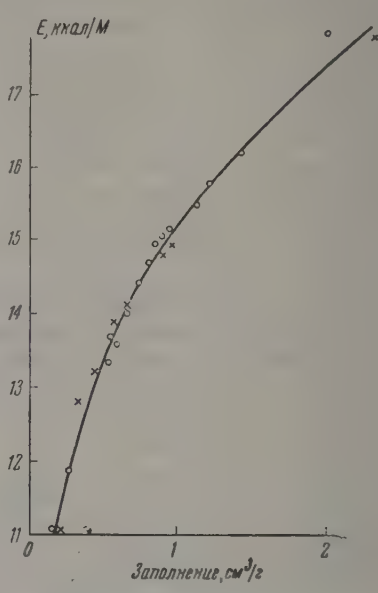
Изменение энергии активации, найденное по приближенному уравнению Рогинского из смещения кинетических изотерм по координате $RT \lg t$, совпадает с найденным по уравнению Аррениуса (фиг. 2).

Энергии активации растут с увеличением степени заполнения поверхности от 0,256 до 2,56 *см³/г* от 11 до 18 *ккал/М*. На образце 1 скорость адсорбции значительно ниже, но закон остается тот же самый. Этот кинетический закон свидетельствует об экспоненциальном типе функции распределения активных центров по энергиям активации адсорбции.

Изотопные методы позволяют определить долю влияния неоднородности и взаимодействия на изменение энергий активации адсорбции.

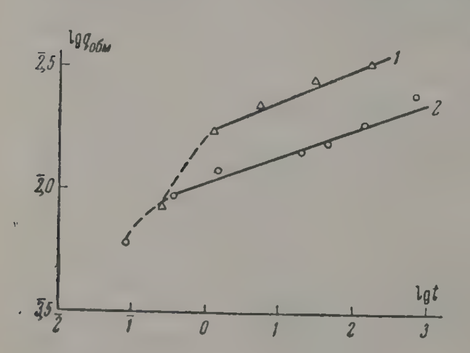


Фиг. 1. Кинетические изотермы адсорбции ацетилена на металлическом никеле (образец 2): *1* — температура 0°, давление 4,48 *мм*; *2* — температура 19,5°, давление 4,35 *мм*: *3* — температура 19,5°, давление 4,55 *мм* (*q* — адсорбция в *см³/г*; *t* — время)

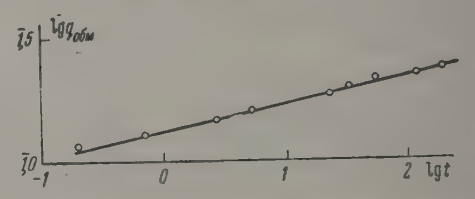


Фиг. 2. Изменение энергии активации адсорбции ацетилена с ростом заполнения поверхности (образец 2): ⊙ — по уравнению Рогинского; × — по уравнению Аррениуса

Исследование влияния неоднородности. Влияние неоднородности исследовалось кинетическим изотопным методом. Измерялась кинетическая изотерма обмена адсорбированного меченного C^{14} ацетилена на ацетилен обычного изотопного состава из газовой фазы. Исследование проводилось на образцах 1 и 2. В первом случае степень заполнения меченым ацетиленом составляла 7,4%. Скорость обмена снижалась за 149 час. при 22° в 850 раз, при



Фиг. 3. Кинетические изотермы обмена адсорбированного на Ni (образец 1) меченого ацетилена: *1* — опыт 5, исходное заполнение меченым ацетиленом 7,4% от монослоя; навеска 0,54 *г*; $q_0C_2H_2^* = 0{,}3$ *см³*; *2* — опыт 6, исходное заполнение 3,7% от монослоя, навеска 2,37 *г*; $q_0C_2H_2^* = 0{,}64$ *см³*; температура 22°; *q* — обменявшееся количество в *см³*; *t* — время в мин.



Фиг. 4. Кинетическая изотерма обмена адсорбированного на Ni (образец 2) меченого ацетилена.
Исходное заполнение $q_0C_2H_2^* = 1{,}2$ *см³*

этом обменялось только 1% адсорбированного ацетилена, т. е. 0,75% монослоя. В другом опыте, проведенном на том же катализаторе, исходная степень заполнения была 3,7% от монослоя. За 522 часа ско-

рость обмена снизилась при 22° в 3475 раз. Скорость обмена в этом случае была значительно ниже. Кинетика обмена для этих двух опытов представлена на фиг. 3. В координатах $\lg q$ от $\lg t$ кинетическая изотерма, за исключением первой точки, ложится близко к прямой, свидетельствуя и в этом случае о выполнении уравнения (1). На образце 2 кинетика обмена измерялась при комнатной температуре. Константа скорости, рассчитанная по закону первого порядка, за 187 час. обмена снизилась в 3400 раз, а количество обменявшегося ацетилена составляло 12% от адсорбированного. На фиг. 4 представлена кинетическая изотерма обмена адсорбированного ацетилена в тех же координатах. В этом случае, в диапазоне времени более чем трех порядков, выполняется уравнение (1).

Проведенное изучение кинетических закономерностей обмена свидетельствует о неоднородности активной поверхности по отношению адсорбции ацетилена. Кинетический закон для обмена и адсорбции совпадает, это означает, что вид функции распределения активных центров по энергиям активации обмена и адсорбции также совпадает.

Исследование влияния «взаимодействия». Под термином «взаимодействие» мы подразумеваем сумму различных эффектов, способных вызвать снижение теплот и энергий активации адсорбции на однородной поверхности. Сюда входит и предполагаемое де-Буром и другими изменение работы выхода электрона из металла, вследствие адсорбции молекул в заряженном состоянии. На NiO адсорбция ацетилена сопровождается изменением электропроводности, свидетельствующем о заряжении ее при адсорбции положительным зарядом. Возможно, что и на металлическом никеле ацетилен является донором электронов и заряжается при адсорбции положительно. Роль взаимодействия исследовалась на образце 1. Меченый ацетилен адсорбировался при комнатной температуре на восстановленной водородом и обезгаженной в стандартных условиях навеске катализатора. Исходное заполнение составляло 0,34% от монослоя. Кинетика десорбции определялась при комнатной температуре. Скорость десорбции ацетилена измерялась по радиоактивности осадка карбоната бария, полученного от сожжения десорбированного меченого ацетилена с известным количеством ацетилена обычного состава, взятого в качестве носителя. Скорость десорбции снижается за 2 часа более чем в 30 раз. В табл. 2 представлены результаты этих опытов. После дополнительной адсорбции суммарная степень заполнения поверхности увеличивается на 40% по сравнению с исходной. Измерение скорости десорбции меченого ацетилена показа-

Таблица 2

Скорость десорбции меченого ацетилена в зависимости от величины суммарного заполнения поверхности

Номер опыта	Адсорбция	Время десорбции в мин.	Скорость десорбции в $см^3/мин \cdot 10^5$
7	Меченный C^{14} ацетилен, заполнение 0,34% от монослоя	0—20 20—50 50—110	47,0 8,0 1,3
	Дополнительная адсорбция ацетилена, не содержащего C^{14} до заполнения 0,43% от монослоя	0—20 20—50	2,4 2,1
8	Исходное заполнение меченым ацетиленом 0,4% от монослоя	0—20 20—50 50—144	61,0 9,4 2,7
	Дополнительная адсорбция обычного ацетилена без заполнения 0,5% от монослоя	0—21 21—51 51—117	3,9 3,2 3,2

ло, что она после дополнительной адсорбции возрастает почти в 2 раза, но остается ниже начальной скорости десорбции в 15 раз. Изменение степени заполнения поверхности меченым ацетиленом в результате десорбции столь незначительно, что его можно не учитывать. Два параллельных опыта дали сходные результаты. Адсорбция второй порции ацетилена длилась только 5 мин., что исключало влияние перераспределения адсорбированного меченого ацетилена на поверхности через газовую фазу. Это подтверждается анализом оставшегося неадсорбированным ацетилена на содержание C^{14}, который в нем отсутствует. Эти данные указывают, что изменение энергий активации и теплот адсорбции при изменении степени заполнения поверхности адсорбированным ацетиленом связано в основном с неоднородностью активной поверхности, а взаимодействие оказывает более слабое влияние по сравнению с неоднородностью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Результаты исследования показали, что основной причиной снижения теплот и энергий активации адсорбции является неоднородность поверхности. Наряду с неоднородностью на эти величины оказывает влияние также и взаимодействие. Малая степень заполнения поверхности 0,4% позволяет предполагать, что это влияние не связано с кулоновским взаимодействием отталкивания между двумя заряженными адсорбированными молекулами. При заполнении 0,4% адсорбированные молекулы отстоят друг от друга по крайней мере на десять атомных расстояний, при этом кулоновское взаимодействие не может быть значительным. Отсюда следует, что взаимодействие связано с изменением других величин, наиболее вероятной является образование на поверхности слоя заряженных, адсорбированных частиц, влияющих на работу выхода.

Совпадение кинетического закона адсорбции ацетилена и обмена адсорбированного меченого ацетилена на обычный ацетилен из газовой фазы указывает на отсутствие простой взаимосвязи между этими процессами. Этот закон свидетельствует о том, что в обоих случаях имеет место расширяющееся распределение активных центров по энергиям активации изучаемого процесса. Если бы энергия активации обмена изменялась антибатно с изменением энергии активации адсорбций, т. е. максимальным энергиям активации адсорбции отвечали бы минимальные энергии активации обмена, то мы имели бы суживающееся распределение по энергиям активации обмена. Кинетический закон обмена в этом случае отличался бы от кинетического закона адсорбции. Совпадение закона свидетельствует о наличии симбатности между энергиями активации адсорбции и обмена. Такой вывод согласуется с отсутствием соответствия между скоростью обмена и степенью заполнения поверхности в опытах на фиг. 2. Заполнение в конце опыта 5 было выше начального заполнения в опыте 6, однако скорость обмена в последнем случае была значительно выше скорости обмена в конце опыта 5. Этот факт можно объяснить, предположив, что наибольшая скорость обмена имеет место на активных участках с промежуточными энергиями активации адсорбции, соответствующими более низким заполнениям поверхности. Это предположение совпадает с видом взаимосвязи между энергией активации адсорбции и десорбции ацетилена на тех же контактах, обнаруженных при изучении их дифференциальным изотопным методом [8]. Проведенное ранее исследование однозначно указывало на наличие минимума на кривой зависимости энергии активации десорбции от энергии активации адсорбции. По-видимому, такого рода связь между энергией активации адсорбции и обмена распространена, так как при исследовании многих систем обнаружен кинетический закон обме-

на (1), совпадающий с кинетическим законом адсорбции того же газа, на тех же катализаторах. Нами изучалась роль различных адсорбционных центров в реакции гидрирования ацетилена [8] на металлическом никеле и было показано, что наиболее активными каталитически местами для гидрирования ацетилена являются активные центры, на которых имеет место обратимая адсорбция, но отличающаяся достаточной прочностью связи.

При изучении металлического никеля (образец 1) дифференциальным изотопным методом по отношению адсорбции водорода, используя водород и дейтерий [10], также была обнаружена неоднородность активной поверхности. Шуйт [11] при исследовании никелевых катализаторов, нанесенных на силикагель, используя тот же дифференциальный изотопный метод, не смог обнаружить неоднородность. По этой причине наши результаты были истолкованы Кван [2] как следствие применения не очень чистого металлического никеля. Недавно Шуйт с сотрудниками [12] опубликовали более тщательно проведенное исследование обмена адсорбированного дейтерия на водород на металлическом никеле, нанесенном на силикагеле. Авторы обнаружили, что адсорбированный дейтерий обменивается с водородом из газовой фазы на различных участках поверхности с различной скоростью. Закон первого порядка не выполняется, свидетельствуя о неоднородности активной поверхности. Отношение HD_1, D_2 и H_2 в газе свидетельствовало о равновесии этих форм при любых условиях. Это может означать, что реакция $H_2+D_2=2HD$ происходит на активных центрах, слабо адсорбирующих водород, как это установлено Боресковым и Василевичем [13] для реакции обмена H_2D_2 на платиновом массивном катализаторе. В работе Шуйта с сотрудниками диапазон времени измерения кинетики обмена мал. Отношение времени последнего и первого замера равно 12. Это обстоятельство не разрешает использовать эти данные для определения кинетического закона обмена и характера распределения активных центров по энергиям активации обмена, но однозначно свидетельствует, как признают сами авторы, о неоднородности активной поверхности металлического никелевого контакта. Эйшенс, Франсис и Плискин [14] также обнаружили влияние неоднородности и одновременно взаимодействия при исследовании хемосорбции CO на никеле, нанесенном на непористом силикагеле. Исследование проводилось при помощи наблюдения за изменением инфракрасных спектров адсорбированных молекул при увеличении степени покрытия поверхности.

Сумма данных, полученных различными авторами для металлического никеля при исследовании адсорбции водорода, ацетилена и CO, свидетельствует о неоднородности активной поверхности этого контакта и одновременно указывает также и на заметное влияние взаимодействия на закономерности адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние неоднородности и «взаимодействия» на химическую адсорбцию ацетилена на металлическом никеле.

2. Изменение энергий активации и теплот адсорбции ацетилена при изменении степени заполнения поверхности адсорбированным ацетиленом связано в основном с неоднородностью активной поверхности. Взаимодействие оказывает заметное, но более слабое влияние по сравнению с неоднородностью.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Бонч-Бруевич и В. Г. Гласко, Тр. Всесоюзной конференции по катализу, 1958.
2. T. Kwan, Advancis in Catalysis **6**, 67 (1954).
3. E. K. Rideal, Proc. Camb. phil. Soc. **35**, 130 (1938).
4. J. H. De Boer, Chemisorption London Butterworsths scientific publication, 1957, стр. 27.
5. R. P. Eischens, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6167 (1952).
6. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения реакций, Изд. АН СССР, М., 1957.
7. Н. П. Кейр, Докл. АН СССР **111**, 1274 (1956); сб. «Проблемы кинетики и катализа». Изотопы в катализе, **9**, 283 (1957).
8. Н. П. Кейер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 616; **1953**, 48.
9. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
10. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 27.
11. G. C. A. Schmit, International Symposium on the Reactivity of Solid, June 9—13, Göttenburg, 1952.
12. G. C. A. Schmit, N. H. De Boer, G. J. H. Dorgeloa, L. L. van Reijen, Chemisorption, London Butterworths scientific publication, 37 (1957).
13. Г. К. Боресков, Доклад на Всесоюзной конференции по катализу, 1958.
14. R. P. Eishens, S. A. Francis and W. A. Pliskin, J. Phys. Chem. **60**, 194 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Е. Т. ДЕНИСОВ

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАДИКАЛОВ В СЛОЖНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ

В основе теории вырожденных разветвлений Семенова [1] лежит представление о решающем влиянии продуктов цепной реакции на ее скорость. Механизм вырожденного разветвления заключается в легком зарождении цепей за счет образовавшихся молекулярных продуктов реакции. Однако вырожденное разветвление не является единственным путем влияния молекулярных продуктов реакции на ее скорость. Молекулярные продукты, накапливаясь в ходе реакции, неизбежно реагируют со свободными радикалами и изменяют их состав и суммарную активность, воздействуя таким образом на скорость цепной реакции. Это положение было обосновано теоретически в работах [2, 3] и является дальнейшим развитием теории цепных вырожденно-разветвленных реакций. Факт изменения суммарной активности радикалов в ходе цепной реакции был недавно экспериментально установлен на примере жидкофазного окисления циклогексана [4].

В работе [2] в упрощенном виде был рассмотрен вопрос об изменении скорости цепной неразветвленной реакции вследствие изменения состава радикалов, причем учитывался обрыв цепей лишь на одном сорте свободных радикалов. Поэтому выведенные формулы справедливы только при небольшой степени замены исходных свободных радикалов на свободные радикалы из продуктов реакции. В работе [3] было рассмотрено изменение кинетики цепной вырожденно-разветвленной реакции из-за изменения состава радикалов. Задача изменения суммарной активности радикалов была решена в этой работе для случая двух активных центров. Однако для большинства цепных реакций окисления характерно образование не одного, а нескольких молекулярных продуктов, из которых каждый поставляет в ходе реакции свой сорт свободных радикалов. Поэтому необходимо рассмотреть вопрос об изменении состава радикалов в сложной цепной реакции для общего случая, когда из исходного вещества образуется несколько молекулярных продуктов, и каждый из этих продуктов поставляет в ходе реакции свой сорт свободных радикалов. Этой задаче и посвящается настоящая работа.

Рассмотрим вопрос об изменении состава радикалов на примере окисления углеводорода RH. Пусть в результате окисления углеводорода образуется m последовательно превращающихся друг в друга продуктов: $P_1, \ldots, P_i, \ldots, P_m$, относительные концентрации которых обозначим через $\pi_1, \ldots, \pi_i, \ldots, \pi_m$, где $\pi_i = [P_i]/[RH]$. В ходе цепной реакции каждый из этих продуктов поставляет свой сорт свободных радикалов, участвующих в реакции продолжения цепи. Обозначим концентрацию ведущих окисление свободных радикалов, образующихся из углеводорода, через n_0 (это будут радикалы $ROO\cdot$) из P_i через n_i, а доли этих свободных радикалов через $n'_0, n'_1, \ldots, n'_i, \ldots n'_m$, где $n'_i = n_i/n$,

$$n = \sum_{i=0}^{m} n_i.$$

Для каждого сорта радикалов i характерна своя константа скорости реакции с данным продуктом P_j k_{ij}. Целесообразно ввести относительные значения констант, разделив значения k_{ij} на k_{00} — константу скорости реакции образующихся из углеводорода радикалов ROO· с самим углеводородом: $\alpha_{ij} = k_{ij}/k_{00}$. Скорость окисления углеводорода в развившейся реакции равна:

$$-\frac{d[\mathrm{RH}]}{dt} = k_{00}[\mathrm{RH}]n_0 + \ldots + k_{i0}[\mathrm{RH}]n_i + k_{m0}[\mathrm{RH}]n_m = $$

$$= k_{00}[\mathrm{RH}]n\sum_{i=0}^{m}\alpha_{i0}n_i' = k_{00}[\mathrm{RH}]n\varphi,$$

здесь φ представляет собой функцию, характеризующую изменение относительной активности смеси свободных радикалов вследствие изменения их состава. Решение задачи об изменении активности радикалов в ходе реакции сводится к отысканию вида функции φ, а так как $\varphi = \Sigma\alpha_{i0}n_i'$, то необходимо найти выражения для всех n_i'. При достаточно длинных цепях, стационарном режиме реакции и одинаковых скоростях обрыва цепей на различных свободных радикалах концентрация данного вида радикалов i определяется скоростью их образования и расходования в реакциях продолжения цепи. Свободные i радикалы образуются в результате реакций всех остальных радикалов с продуктом P_i и расходуются в результате реакций со всеми продуктами, кроме P_i. Для скорости накопления i радикалов, которая при стационарном режиме равна нулю, можно написать уравнение

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\substack{j=0\\ j\neq i}}^{m} n_j k_{ji}[P_i] - \sum_{\substack{j=0\\ j\neq i}}^{m} n_i k_{ij}[P_j] = 0,$$

которое в безразмерных переменных запишется следующим образом:

$$\pi_i\sum_{j=0}^{m} n_j'\alpha_{ji} - n_i'\sum_{j=0}^{m}\alpha_{ij}\pi_j = 0 \quad (j \neq i).$$

Так как активных центров $m+1$, то таких уравнений получается $m+1$. Линейно не зависимыми из них будут только m уравнений. Присоединив к этим m уравнениям уравнение $\Sigma n_i' = 1$, получаем неоднородную систему из $m+1$ линейного уравнения с $m+1$ неизвестным

$$n_0' + n_1' + \ldots + n_i' + \ldots + n_m' = 1$$

$$\alpha_{01}\pi_1 n_0' - n_1'\sum_{\substack{j=0\\ j\neq 1}}^{m}\alpha_{1j}\pi_j + \ldots + \alpha_{i1}\pi_1 n_i' + \ldots + \alpha_{m1}\pi_1 n_m' = 0$$

. . . .

$$\alpha_{0j}\pi_j n_0' + \alpha_{1j}\pi_j n_1' + \ldots - n_i'\sum_{\substack{j=0\\ j\neq i}}^{m}\alpha_{ij}\pi_j + \ldots + \alpha_{mj}\pi_j n_m' = 0$$

. . . .

$$\alpha_{0m}\pi_m n_0' + \alpha_{1m}\pi_m n_1' + \ldots \alpha_{im}\pi_m n_i' + \ldots - n_m'\sum_{\substack{j=0\\ j\neq m}}^{m}\alpha_{mj}\pi_j = 0.$$

Определитель этой системы уравнений $D \neq 0$, следовательно система определенная и имеет только одно решение. Неизвестные n_i' выражаются формулами Крамера:

$$n_i' = \frac{D_i}{D},$$

где

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \ldots & 1 & \ldots & 1 \\ \alpha_{01}\pi_1 & -\sum\limits_{\substack{j=0 \\ j\neq 1}}^{m} \alpha_{ij}\pi_j & \ldots & \alpha_{i1}\pi_1 & \ldots & \alpha_{m1}\pi_1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{0j}\pi_j & \alpha_{1j}\pi_j & \ldots & -\sum\limits_{\substack{j=0 \\ j\neq i}}^{m} \alpha_{ij}\pi_j & \ldots & \alpha_{mj}\pi_j \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{0m}\pi_m & \alpha_{1m}\pi_m & \ldots & \alpha_{im}\pi_m & \ldots & -\sum\limits_{j=0}^{m} \alpha_{ij}\pi_j \end{vmatrix}$$

$$D_i = \begin{vmatrix} 1 & 1 & & 1 & & 1 \\ \alpha_{01}\pi_1 & -\sum\limits_{\substack{j=0 \\ j\neq 1}}^{m} \alpha_{ij}\pi_j & \ldots & 0 & \ldots & \alpha_{m1}\pi_1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{0j}\pi_j & \alpha_{1j}\pi_j & \ldots & 0 & \ldots & \alpha_{mj}\pi_j \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{0m}\pi_m & \alpha_{im}\pi_m & \ldots & 0 & \ldots & -\sum\limits_{j=0}^{m-1} \alpha_{ij}\pi_j \end{vmatrix} =$$

$$= (-1)^{(1+i)} \begin{vmatrix} \alpha_{01}\pi_1 & \ldots & \alpha_{i-1,1}\pi_1 & \alpha_{i+1,1}\pi_1 & \ldots & \alpha_{m1}\pi_1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{0j}\pi_j & & \alpha_{i-1,j}\pi_j & \alpha_{i+1,j}\pi_j & \ldots & \alpha_{mj}\pi_j \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_{0m}\pi_m & \alpha_{i-1,m}\pi_m & \alpha_{i+1,m}\pi_m & & \ldots & -\sum\limits_{j=0}^{m-1} \alpha_{ij}\pi_j \end{vmatrix} = A_{1i}.$$

Зная величины n_i' как функции от α_{ij} и π_j, можно найти φ

$$\varphi = \sum_{i=0}^{m} \alpha_{i0} n_i' = \frac{1}{D} \sum_{i=0}^{m} \alpha_{i0} D_i.$$

Если активности всех радикалов одинаковы, то, как и следовало ожидать, $\varphi = 1$, так как

$$D = \sum_{i=0}^{m} D_i.$$

Достаточно простое выражение для φ получается в том случае, когда относительная активность i свободных радикалов по отношению к различным j продуктам сохраняется постоянной, т. е. имеет место соотношение

$$\frac{k_{ij}}{k_{0j}} = \frac{k_{i0}}{k_{00}}$$

или

$$\alpha_{i0} \cdot \alpha_{0j} = \alpha_{ij}. \qquad (1)$$

Такое соотношение имеет место в тех случаях, когда все реакции продолжения цепи, т. е. реакции обмена между всеми i радикалами и j продуктами, являются либо экзотермическими, либо эндотермическими. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. Каждая константа скорости реакции может быть представлена в виде: $k_{ij} = k_{ij}^0 \exp(-E_{ij}/RT)$. Можно показать, основываясь на экспериментальных данных, что в подавляющем большинстве случаев предэкспоненты для реакций замещения перекисными радикалами будут линейно зависеть от E, и соотношение (1) сводится к следующему соотношению между энергиями активаций:

$$E_{i0} - E_{00} = E_{ij} - E_{0j}, \qquad (2)$$

где E_{ij} — энергия активации реакции i свободного радикала с j продуктом. Используя соотношение Поляни для зависимости E от теплового эффекта реакции [5], можно установить, когда равенство (2) действительно имеет место. Обозначим через Q_i — энергию связи, образующейся в результате отрыва атома Н i радикалом, а через Q_j' — энергию разрываемой связи в j продукте. Если все реакции i радикалов с j продуктами экзотермичны, то все $E_{ij} = 11{,}5 - 0{,}25\,(Q_i - Q_j')$, и вместо равенства (2) получается равенство:

$$(Q_i - Q_0') - (Q_0 - Q_0') = (Q_i - Q_j') - (Q_0 - Q_j'),$$

которое является тождеством

$$Q_i - Q_0 = Q_i - Q_0.$$

Аналогичный результат получается и в том случае, если все реакции продолжения цепи эндотермичны. В этом случае для каждой элементарной реакции $E = 11{,}5 + 0{,}75\,q$, и равенство (2) также выполняется. В тех случаях, когда в реагирующей системе протекают как экзотермические, так и эндотермические реакции продолжения цепи, равенство (2), а следовательно, и равенство (1) не выполняются. Среди реальных процессов окисления возможны как те, так и другие случаи.

Если из углеводорода образуется всего два продукта (один промежуточный и один конечный), и выполняется соотношение (1), то для φ получается следующее простое выражение:

$$\varphi = \frac{\begin{vmatrix} (-\alpha_{10} - \alpha_{12}\pi_2)\,\alpha_{21}\pi_1 \\ \alpha_{12}\pi_2\,(-\alpha_{20} - \alpha_{21}\pi_1) \end{vmatrix} - \alpha_{10} \begin{vmatrix} \alpha_{01}\pi_1\,\alpha_{21}\pi_1 \\ \alpha_{02}\pi_2\,(-\alpha_{20} - \alpha_{21}\pi_1) \end{vmatrix} + \alpha_{20} \begin{vmatrix} \alpha_{01}\pi_1\,(-\alpha_{10} - \alpha_{12}\pi_2) \\ \alpha_{02}\pi_2\,\alpha_{12}\pi_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (-\alpha_{10} - \alpha_{12}\pi_2)\,\alpha_{21}\pi_1 \\ \alpha_{12}\pi_2\,(-\alpha_{20} - \alpha_{21}\pi_1) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \alpha_{01}\pi_1\,\alpha_{21}\pi_1 \\ \alpha_{02}\pi_2\,(-\alpha_{20} - \alpha_{21}\pi_1) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \alpha_{01}\pi_1\,(-\alpha_{10} - \alpha_{12}\pi_2) \\ \alpha_{02}\pi_2\,\alpha_{12}\pi_2 \end{vmatrix}}$$

$$\varphi = \frac{1 + \alpha_{01}\pi_1 + \alpha_{02}\pi_2}{1 + \frac{\alpha_{01}}{\alpha_{10}}\pi_1 + \frac{\alpha_{02}}{\alpha_{20}}\pi_2}. \qquad (3)$$

Для случая m продуктов при выполнении соотношения (1) получается формула:

$$\varphi = \left(1 + \sum_{j=1}^{m} \alpha_{0j}\pi_j\right) \Big/ \left(1 + \sum_{j=1}^{m} \frac{\alpha_{0j}}{\alpha_{j0}} \pi_j\right).$$

Каждый продукт π_j, реагирующий со свободными радикалами, строго говоря, является промежуточным, так как он образуется и расходуется цепным путем. Поэтому его концентрация не может превысить предельной концентрации, определяемой из равенства

$$\frac{d\pi_j}{dt} = k_{00}[\mathrm{RH}]\, n\varphi - k_{00}[\mathrm{RH}]\, n\pi_j \sum_{i=0}^{m} \alpha_{ij} n_i' = 0,$$

откуда $(\pi_j)_{\max} = \dfrac{\varphi}{\sum\limits_i \alpha_{ij} n_i'} = \dfrac{\varphi}{\alpha_{0j} \sum\limits_i \alpha_{i0} n_i'} = \dfrac{1}{\alpha_{0j}}$, так как $\varphi = \sum\limits_i n_i' \alpha_{i0}$. Подставляя $\dfrac{1}{\alpha_{0j}}$ в выражение для φ вместо π_j, получаем:

$$\varphi' = \left(1 + \sum_j \alpha_{0j} \frac{1}{\alpha_{0j}}\right) \Big/ \left(1 + \sum_j \frac{\alpha_{0j}}{\alpha_{j0}} \frac{1}{\alpha_{0j}}\right) = (1+m) \Big/ \left(1 + \sum_j \frac{1}{\alpha_{j0}}\right), \quad (4)$$

где φ' — то предельное значение, к которому величина φ стремится в ходе реакции.

Возможны два крайних случая. Если из продуктов окисления образуются в основном более активные радикалы, для которых $\alpha_{j0} > 1$, то при достаточно больших значениях α_{j0} сумма их обратных величин будет меньше единицы и $\varphi' \leqslant 1 + m$. Следовательно, появление в системе более активных радикалов не может увеличить скорость реакции продолжения цепи больше, чем в $m + 1$ раз независимо от активности новых свободных радикалов. Совсем иная картина получается в случае накопления менее активных радикалов. В этом случае $\alpha_{j0} < 1$ и $\sum \dfrac{1}{\alpha_{j0}} > 1$. Если радикалы весьма малоактивны, то $\sum\limits_j \dfrac{1}{\alpha_{j0}} \gg 1$ и φ' может быть сколь угодно малым. Следовательно, накопление в цепной реакции продуктов, поставляющих малоактивные радикалы, может сколь угодно сильно затормозить эту реакцию. Этот интересный вывод еще раз подчеркивает то значение, которое играет изменение состава радикалов при самоторможении сложных цепных реакций.

В настоящее время нет достоверных данных о том, какие именно свободные радикалы образуются в цепной реакции окисления из молекулярных продуктов реакции. Имеются более или менее обоснованные предположения. Тем не менее представляется интересным рассмотреть этот вопрос и хотя бы качественно оценить разницу в активностях между различными радикалами, образование которых можно предположить. Окисление углеводородов протекает, как известно, через образование перекисного радикала $\mathrm{ROO}\cdot$. Первым молекулярным промежуточным продуктом низкотемпературного окисления углеводородов является гидроперекись. Цепной распад вторичной гидроперекиси протекает, по-видимому, в виде последовательности элементарных актов

$$\mathrm{R_1\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OOH}{C}}R_2} \xrightarrow{\mathrm{RO_2^{\cdot}}} \mathrm{R_1\underset{\displaystyle OOH}{\dot{C}}R_2} \rightarrow \mathrm{R_1COR_2 + HO\cdot}$$

и приводит к замене радикалов ROO· на более активные гидроксильные радикалы. Отношение активности этих радикалов равно $\exp(\Delta E/RT)$

$$\Delta E = 0{,}25\,(Q_{HO-H} - Q_{RO_2-H}) = 0{,}25\,(118-90) = 7\ ккал/М.$$

При $T = 400°$ exp = 6300, т. е. гидроксильный радикал оказывается намного активнее, нежели перекисный радикал.

Окисление вторичных и первичных спиртов идет, по-видимому, следующим образом:

$$R_1R_2CHOH \xrightarrow{RO_2^{\cdot}} R_1R_2\dot{C}OH \xrightarrow{O_2} R_1R_2C(OO^{\cdot})OH \rightarrow R_1R_2CO + HO_2^{\cdot}.$$

Радикал ROO· подменяется радикалом $R_1R_2C\langle^{OH}_{OO^{\cdot}}$ или радикалом $HO_2^{\cdot}$. В случае окисления кетона $R_1CH_2COR_2$ вместо радикала ROO· образуется радикал $R_1CH(OO^{\cdot})COR_2$. При окислении альдегида RCHO образуется радикал $RC(=O)OO^{\cdot}$.

В настоящее время допускается, что энергия разрыва связи ROO—H не зависит от характера радикала R. Такое допущение справедливо только в первом приближении. Можно ожидать, что такая зависимость энергии связи ROO—H от характера R имеется, и активности различных перекисных радикалов могут отличаться друг от друга по крайней мере в несколько раз.

Особенно сильное изменение скорости реакции из-за изменения состава радикалов может произойти, как уже говорилось, в сторону ее уменьшения. Однако для этого в реакции должны накапливаться продукты, поставляющие в реакцию весьма малоактивные радикалы. Такими продуктами, в частности, могут быть различные фенольные соединения, из которых многие являются ингибиторами цепных реакций окисления. При жидкофазном окислении алкилароматических углеводородов образуются такие фенольные продукты; они поставляют в реакцию практически неактивные феноксильные радикалы, что сильно снижает скорость реакции продолжения цепи. Таким образом, при окислении одних углеводородов, например парафинов, следует ожидать сравнительно небольшого (в пределах одного порядка) изменения скорости реакции за счет изменения состава радикалов. При окислении других углеводородов, например алкилароматических, следует ожидать сильного уменьшения скорости реакции из-за накопления малоактивных радикалов.

Различные кинетические особенности вырожденной разветвленной реакции, связанные с изменением активности радикалов, рассмотрены в работе [3] для случая двух активных центров. Эти особенности сохраняют свою силу и для случая нескольких активных центров, если активность новых свободных радикалов меняется монотонно в ходе всей реакции. Принципиально новые кинетические особенности должны наблюдаться в тех случаях, когда из одних продуктов образуются более активные радикалы, а из других — менее активные.

Рассмотрим цепную реакцию с одним промежуточным и одним конечным продуктом при линейном обрыве цепей и вырожденном разветвлении на промежуточном продукте: RH — P — K. Для скорости накопления промежуточного и конечного продуктов получаются следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d[P]}{dt} = (k_{00}[RH] - k_{01}[P])\,n\varphi \qquad \frac{d[K]}{dt} = k_{01}[P]\,n\varphi$$

$$n = \frac{w_0 + k[P]}{k_{л.о}},$$

где w_0 — постоянная скорость инициирования цепей: k — константа скорости вырожденного разветвления; $k_{об}$ — константа скорости линейного обрыва. Перейдя к безразмерным переменным

$$\pi = \frac{[P]}{[RH]}, \quad \xi = \frac{[K]}{[RH]}, \quad \tau = \frac{k_{00}k\,[RH]}{k_{об}}\,t, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{k\,[RH]},$$

получаем уравнения:

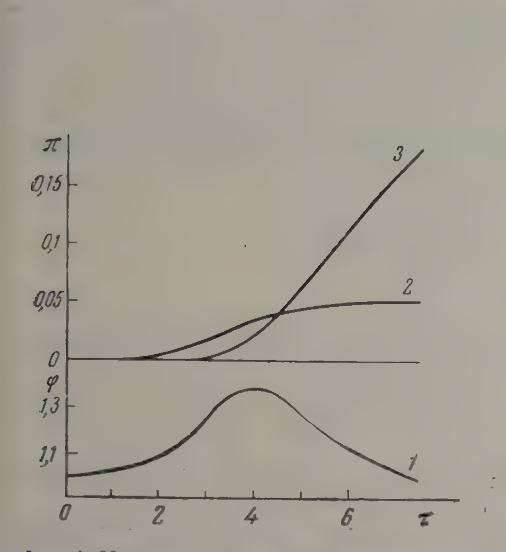
$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \alpha_{01}\pi)(\omega_0 + \pi)\,\varphi \tag{5}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \alpha_{01}\pi\,(\omega_0 + \pi)\,\varphi. \tag{6}$$

Согласно формуле (3)

$$\varphi = \frac{1 + \alpha_{01}\pi + \alpha_{02}\xi}{1 + \dfrac{\alpha_{01}}{\alpha_{10}}\pi + \dfrac{\alpha_{02}}{\alpha_{20}}\xi}.$$

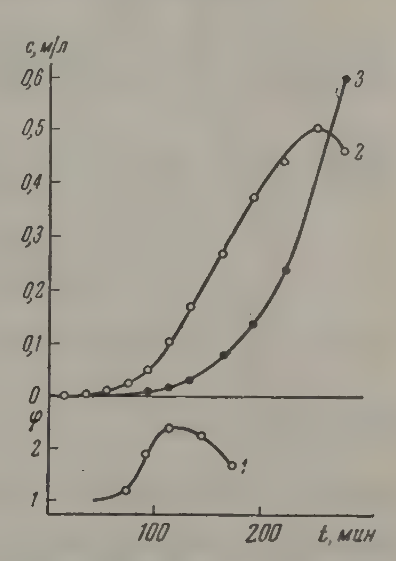
Рассмотрим случай, когда из промежуточного продукта образуются более активные радикалы, а из конечного продукта, который, строго говоря, является промежуточным,— менее активные, нежели исходные радикалы ROO. На фиг. 1 показан ход кинетических кривых π и ξ, полученный путем численного интегрирования уравнений (5) и (6)



Фиг. 1. Изменение суммарной активности радикалов

$$\varphi = \frac{1 + 20\pi + 5\xi}{1 + 2\pi + 10\xi}$$

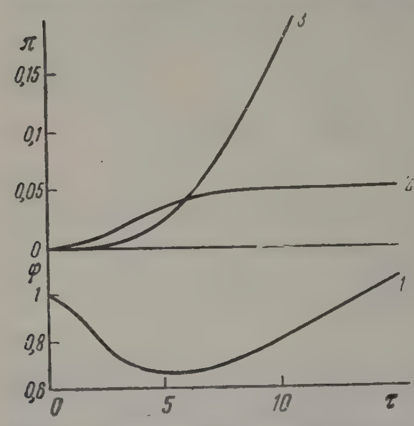
(1) и кинетические кривые π (2) и ξ (3), рассчитанные по уравнениям (5) и (6) для $\omega_0 = 0{,}001$



Фиг. 2. Изменение суммарной активности радикалов (1) и кинетические кривые накопления циклогексанона (2) и дикарбоновых кислот (3) в реакции окисления циклогексана при 140° и давлении 30 *атм*

при следующих значениях констант: $\omega_0 = 0{,}001$, $\alpha_{01} = 20$, $\alpha_{02} = 5$, $\dfrac{\alpha_{01}}{\alpha_{10}} = 2$, $\dfrac{\alpha_{02}}{\alpha_{20}} = 10$. Изменение суммарной активности радикалов в ходе реакции показано на этой же фиг. 1. Суммарная активность радикалов в ходе реакции проходит через максимум. Именно такой результат был получен экспериментально при изучении окисления

циклогексана [4]. На фиг. 2 показаны кинетические кривые накопления циклогексанона — главного промежуточного продукта и дикарбоновых кислот — главного конечного продукта окисления циклогексана при температуре 140° и давлении воздуха 30 *атм*. На фиг. 2 показано также относительное изменение суммарной активности радикалов в ходе реакции, установленное путем ингибирования реакции по ее ходу. Отчетливо видно, что суммарная активность радикалов в ходе реакции окисления циклогексана проходит через максимум. Этот экспериментальный факт объясняется рассмотренной выше схемой.



Фиг. 3. Изменение суммарной активности радикалов
$$\varphi = \frac{1 + 20\pi + 5\xi}{1 + 50\pi + 0{,}5\xi}$$
(*1*) в ходе реакции и кинетические кривые π (*2*) и ξ (*3*), рассчитанные по уравнениям (5) и (6) при $\omega_0 = 0{,}001$

Теоретически возможен противоположный случай, когда из промежуточного продукта образуются менее активные радикалы, а из конечного продукта — более активные. Тогда суммарная активность радикалов в ходе реакции будет проходить через минимум (фиг. 3).

Изменяющийся состав радикалов воздействует не только на суммарную активность радикалов, но и на их общую концентрацию путем изменения скорости квадратичного обрыва цепей. Для каждого сорта свободных перекисных радикалов характерна своя константа скорости реакции друг с другом k'_{ii}, диапазон изменения которых составляет 10^8—10^4 *л/М · сек*. Относительное изменение общей концентрации свободных радикалов из-за изменения их состава равно

$$\varphi_{\text{г}} = \left(\frac{k'_{00}n^2}{\sum\limits_{ij} k'_{ij}n_i n_j}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\sum_{ij} \alpha'_{ij}n'_i n'_j\right)^{-\frac{1}{2}},$$

где $\alpha'_{ij} = \frac{k'_{ij}}{k'_{00}}$. Для простоты расчета допустим, что активность всех радикалов одинакова ($\alpha_{ij} = \alpha_{0j}$), а $\alpha'_{ij} = (\alpha'_{ii}\alpha'_{jj})^{\frac{1}{2}}$. Тогда $\varphi_{\text{г}} = \frac{\sum \alpha_{0i}\pi_i}{\sum \sqrt{\alpha'_{ii}}\alpha_{0i}\pi_i}$, а в развившейся реакции, когда $\pi_i = \frac{1}{\alpha_{0i}}$, $\varphi_{\text{г}} = \frac{1+m}{1+\sum\sqrt{\alpha'_{ii}}}$. Если все i-ты свободные радикалы очень медленно реагируют друг с другом, то $\varphi_{\text{г}} \approx 1 + m$ (верхняя граница $\varphi_{\text{г}}$). Если по крайней мере один из них реагирует очень быстро, то это может весьма сильно замедлить реакцию $\left(\varphi_{\text{г}} \approx \frac{1+m}{1+\sqrt{\alpha'_{ii}}}\right)$.

Таким образом, механизм воздействия состава радикалов на скорость сложной цепной реакции таков, что ускорение реакции всегда ограничено, а ее замедление может быть сколь угодно сильным. Это обстоятельство и является, по нашему мнению, фундаментальной причиной широко распространенного явления самоторможения реакций окисления.

ВЫВОДЫ

1. В сложных цепных реакциях, протекающих с образованием молекулярных промежуточных продуктов, состав радикалов неизбежно меняется в ходе реакции вследствие изменения состава продуктов.

В настоящей работе в общем виде решена задача об изменении скорости сложной цепной реакции вследствие изменения состава радикалов для случая нескольких активных центров.

2. Появление в реагирующей смеси более активных радикалов может увеличить скорость реакции в ограниченное число раз, в то время как появление малоактивных радикалов может весьма сильно затормозить цепную реакцию.

3. Радикалы, медленно реагирующие друг с другом, ускоряют реакцию в ограниченное число раз, а радикалы, быстро реагирующие друг с другом, могут сильно ее замедлить.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
22.III.1958
Дополнения внесены
16.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, М., 1934.
2. Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР **112**, 93 (1957).
3 Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии **31**, 1481 (1957).
4. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии **33**, 1198 (1959).
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 41.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1960, № 2

Л. А. ЛОВАЧЕВ

О ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

В первой статье [1] из анализа уравнения теплопроводности и уравнения диффузии активного центра было получено соотношение для определения скорости распространения пламени в системе с упрощенной схемой цепной реакции. После дальнейших упрощений была найдена более приближенная и более простая формула:

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_г Q_m (\rho D_P)_m}{2cT_г}} = \frac{1}{2\rho_0}\sqrt{n_г K_m (\rho D_P)_m}, \qquad (1)$$

где ρ_0 — плотность смеси при начальной температуре T_0' в °K; $n_г$ — концентрация активного центра при температуре горения $T_г' = T_г + T_0'$, c — теплоемкость; $(\rho D_P)_m$ — произведение плотности смеси на коэффициент диффузии активного центра при температуре T_m, отвечающей максимальному значению градиента температуры; $n_m Q_m = n_m h n_{Am} K_m$ — скорость выделения тепла; h — тепловой эффект реакции; n_A — концентрация исходного вещества; $K_m = Z_A \frac{1}{\mu_P}\rho_m^2 \exp(-E/RT_m')$ — константа скорости реакции; μ_P — молекулярный вес активного центра.

Для задач настоящей статьи нет надобности привлекать более точное соотношение для u_0. Имея в виду, что [1],

$$T_m' = \frac{T_г' + T_0'}{2} \text{ и } \rho_m = \rho_0 \frac{\mu_m}{\mu_0}\frac{T_0'}{T_m'},$$

где μ — кажущийся молекулярный вес смеси, можно получить из [1]

$$u_0 = \sqrt{n_г (\rho D_P)_m Z_A \frac{\mu_m^2}{\mu_P \mu_0^2}\left(\frac{T_0'}{T_г' + T_0'}\right)^2 \exp[-2E/R(T_г' + T_0')]}. \qquad (2)$$

Отмечая индексом «н» величины в исходном состоянии и индексом «л» величины в новом состоянии и полагая, что $D_P \sim (T')^a$, получим из (2) соотношение для пересчета скорости распространения пламени к новым условиям:

$$\frac{u_{0л}}{u_{0н}} = \left[\frac{T_{0л}'(T_{гн}' + T_{0н}')}{T_{0н}'(T_{гл}' + T_{0л}')}\right]^{\frac{3-a}{2}} \left(\frac{\mu_{mл}\mu_{0н}}{\mu_{mн}\mu_{0л}}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{n_{гл}}{n_{гн}}} \times$$

$$\times \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{гн}' + T_{0н}'} - \frac{1}{T_{гл}' + T_{0л}'}\right)\right]. \qquad (3)$$

Концентрация активного центра $n_г$ может быть выражена через константу равновесия $K_P = P_P^2/P_A$, где P_Σ — общее давление смеси, а соответствующие парциальные давления определяются соотношениями

$$P_P = P_\Sigma n_г \frac{\mu_г}{\mu_P} \text{ и } P_A = P_\Sigma n_A \frac{\mu_г}{\mu_A}.$$

Учитывая это, найдем для корня из отношения концентраций:

$$\sqrt{\frac{n_{гл}}{n_{гн}}} = \sqrt[4]{\frac{K_{Pл}\,\mu_{гн}\,n_{Aл}}{K_{Pн}\,\mu_{гл}\,n_{Aн}}}\sqrt[4]{\frac{P_{\Sigma н}}{P_{\Sigma л}}}. \quad (4)$$

Константа равновесия определяется соотношением [2]:

$$R\ln K_P = -\frac{\Delta Z^0}{T'} = \Delta\Phi^* - \frac{\Delta H_0^0}{T'}, \quad (5)$$

где Z^0 — изобарно-изотермный потенциал; Φ^* — зависимая от температуры часть термодинамического потенциала Планка; ΔH_0^0 — гипотетический тепловой эффект реакции при 0°К. По (5) получим:

$$\frac{K_{Pл}}{K_{Pн}} = \exp\left[\frac{\Delta\Phi_л^* - \Delta\Phi_н^*}{R}\right]\exp\left[-\frac{\Delta H_0^0}{R}\left(\frac{1}{T'_{гл}} - \frac{1}{T'_{гн}}\right)\right]. \quad (6)$$

При приближенных расчетах и при малом интервале изменения температуры можно пренебрегать разностью $(\Delta\Phi_л^* - \Delta\Phi_н^*)$ и считать, что

$$\frac{K_{Pл}}{K_{Pн}} \approx \exp\left[-\frac{\Delta H_0^0}{R}\left(\frac{1}{T'_{гл}} - \frac{1}{T'_{гн}}\right)\right]. \quad (7)$$

Зависимость скорости распространения пламени от давления

Опытные данные по зависимости скорости распространения пламени от давления весьма разноречивы, как отмечает Фиок [3]. В обзоре Томаса [4] более подробно рассмотрено состояние этого вопроса. В последнее время [5—7] были предприняты исследования, направленные на исключение систематических отклонений результатов измерений, связанных с увеличением ширины зоны реакции при пониженных давлениях. В обзоре Томаса [4] и статье Эгертона и Лефевра [5] обсуждаются зависимости u_0 от давления, вытекающие из тепловых и диффузионных теорий. Тепловые теории для реакций второго порядка предсказывают независимость скорости распространения от давления, как это видно из сводной таблицы, приведенной в обзоре [5]. Из диффузионной теории Тэнфорда и Пиза следует, что $u_0 \sim (P_\Sigma)^{-0,25}$, а из диффузионной теории Гейдона и Вольфгарда вытекает независимость u_0 от давления. Ряд замечаний о допущениях, принятых в диффузионных теориях, высказан в обзоре [4]. Эгертон и Лефевр [5], отмечая, что в целом большее согласие с опытом получает диффузионная теория Тэнфорда и Пиза, приходят к выводу, что «сравнивая полученные результаты с зависимостью от давления, которая следует из тепловой теории и диффузионной теории, можно убедиться, что нельзя на основе какой-нибудь одной теории дать отвечающее требованиям объяснение. Если предположить, что распространение пламени — это одновременно и тепловой и диффузионный процессы, причем атомы водорода приобретают особенно важ-

ное значение для богатых смесей, то результаты могут быть, по-видимому, поняты».

В настоящей работе сделана попытка применить формулу, полученную в статье [1], не для вычисления абсолютных значений u_0 в углеводородных горючих смесях, а для пересчета скоростей распространения по соотношению (3) при изменении давления. Не учитывая детальный механизм химического превращения, будем полагать, что вид константы скорости выделения тепла K сохраняется при изменении давления.

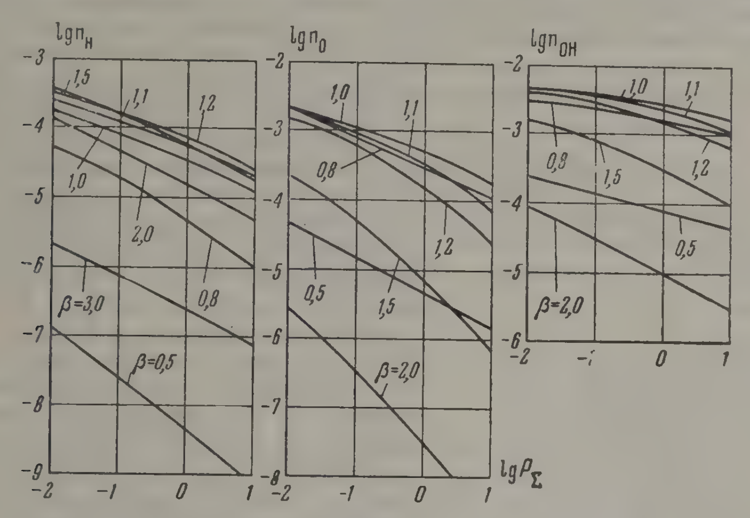
По данным [8] для исходных смесей этилена с воздухом были определены зависимости безразмерных весовых концентраций H, O и OH и температур горения при изменении давления от $P_\Sigma = 10$ *атм* до $P_\Sigma = 0{,}01$ *атм* и при изменении коэффициента избытка горючего β от $\beta = 0{,}5$ до $\beta = 3{,}0$. Эти данные в логарифмических координатах приведены на фиг. 1 и 2. Теоретическая зависимость u_0 от давления может быть рассчитана по соотношению (3) с использованием этих данных. Расчет составов для такой смеси требует решения системы одиннадцати нелинейных уравнений и является весьма трудоемким. Поэтому при отсутствии точных данных по составам можно использовать соотношения (4) и (7), приближенно полагая в них, что $\mu_л \approx \mu_н$ и $n_{Aл} \approx n_{Aн}$. Молекулярный вес продуктов сгорания $\mu_г$ при изменении давления от $P_\Sigma = 1{,}0$ *атм* до $P_\Sigma = 0{,}01$ *атм* уменьшается в сильно диссоциированных смесях при $\beta = 1 \div 1{,}2$ не более, чем на 1,5%. Изменение n_A с давлением зависит от состава смеси. При пересчете концентраций атомов H по соотношению (4), можно полагать с достаточной точностью, что $n_{H_2} = \text{const}$, только для богатых смесей ($\beta > 1$), а при пересчете концентраций O n_{O_2} остается практически постоянной лишь для бедных смесей. При $\beta = 1$ ошибка в u_0, связанная с неучетом изменения n_{H_2} от $P_\Sigma = 1{,}0$ *атм* до $P_\Sigma = 0{,}1$ *атм*, составит $\delta_u = 10\%$ (при $\beta = 1{,}2$, $\delta_u = 2{,}5\%$, а при $\beta = 1{,}5$, $\delta_u = 0{,}2\%$). При $\beta = 1$ ошибка в u_0, обусловленная неучетом изменения n_{O_2}, в тех же пределах, составит $\delta_u = 10\%$ (при $\beta = 0{,}8$, $\delta_u = 1\%$).

Если при уменьшении давления температура горения практически не меняется, что обычно имеет место при температурах горения $T'_г < 1800°K \div 2000°K$, то по соотношению (3) с учетом (4) для этого случая может быть получена для u_0 простая зависимость от давления

$$\frac{u_{0л}}{u_{0н}} = \sqrt[4]{\frac{n_{Aл}}{n_{Aн}}}\sqrt[4]{\frac{P_{\Sigma н}}{P_{\Sigma л}}} \approx \sqrt[4]{\frac{P_{\Sigma н}}{P_{\Sigma л}}}. \quad (8)$$

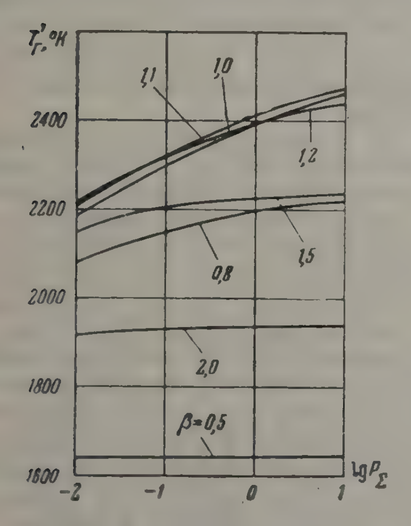
Дидерихсен и Вольфгард [6] измерили зависимость u_0 для метановоздушных и метанокислородных смесей в широком интервале изменения давления и установили, что для стехиометрической метанокислородной смеси u_0 не зависит от давления в пределах от $P_\Sigma = 2$ *атм* до $P_\Sigma = 0{,}05$ *атм*. В [6] для исследованных смесей приводятся зависимости температур горения и концентраций H, O и OH от давления. Полагая, что ведущая роль в распространении пламени принадлежит атомам H [4,5], можно по этим данным [6], пренебрегая изменением молекулярного веса μ_m и принимая для показателя температурной зависимости коэффициента диффузии значение $a = 1{,}75$, при помощи соотношения (3) определить эффективную энергию активации E. Было найдено, что для стехиометрической метанокислородной смеси в интервале давлений от $P_\Sigma = 1$ *атм* ($T'_г = 3049°K$) до $P_\Sigma = 0{,}01$ *атм* ($T'_г = 2543°K$) такое $E = 13{,}7$ *ккал/М*. Для стехиометрической метановоздушной смеси от $P_\Sigma = 1$ *атм* до $P_\Sigma = 0{,}1$ *атм* по опытным данным, приведенным в [6], показатель степени в эмпирической зависимости $u_0 \sim P_\Sigma^k$ равен $k = -0{,}20$. Теоретическое среднее значение показателя k, вычисленное для этих условий по соотношению (3) при $E = 13{,}7$ с использованием зависимости концентрации H и температуры $T'_г$ от давления по [6], оказалось равным $k = -0{,}21$.

Гильберт [7] определил значение показателя $k=-0{,}18$ для этиленовоздушной смеси при $\beta=1{,}2$ от $P_\Sigma=1$ *атм* до $P_\Sigma=0{,}1$ *атм*. По этому значению k и данным, приведенным на фиг. 1 и 2, по соотношению (3) было найдено $E=5$ *ккал/М*. После этого по (3) было рассчитано изме-

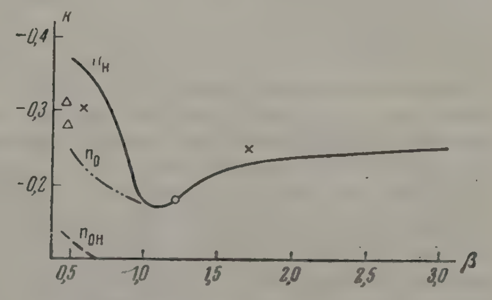


Фиг. 1. Зависимости концентраций H, O и OH (в *г/г* смеси) при температурах горения от давления (*атм*) для этиленовоздушных смесей при начальной температуре $T_0'=300°$K; $\beta=L/L_{\text{стех}}$; L — весовое отношение горючее/воздух

нение показателя k от $\beta=0{,}5$ до $\beta=3{,}0$. Этот результат приводится на фиг. 3 (отмечен n_{H}). Значения k для бедных ($\beta<0{,}8$) и богатых смесей ($\beta>1{,}5$) практически не зависят от величины E. Интересно рассмотреть зависимость показателя k при $\beta=1{,}2$ от изменения величины E: при $E=0$ $k=-0{,}19$, при $E=10$ $k=-0{,}17$, при $E=20$ $k=-0{,}15$. На фиг. 3 приведены значения k, определенные на опыте для этиленовоздушной смеси: на горелке плоского пламени (треугольники) [5], методом



Фиг. 2. Зависимости температуры горения $T'_{\text{г}}$ от давления для этиленовоздушных смесей при $T_0'=300°$K

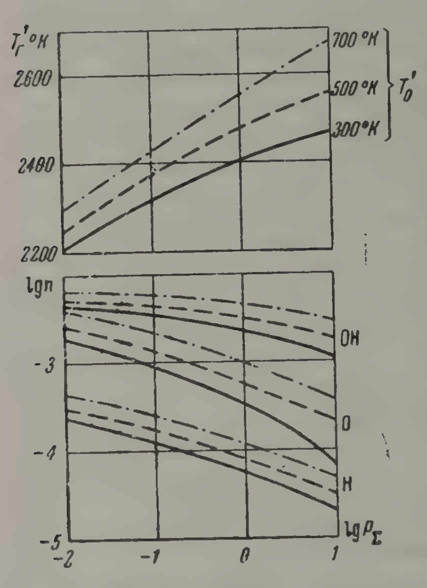


Фиг. 3. Зависимость показателя k от β в соотношении типа $u_0 \sim P_\Sigma^k$ для этиленовоздушных смесей

трубки (крестики) [5], результат Гильберта (кружок) [7]. Как видно, соответствие между теоретическими и опытными данными является удовлетворительным.

Кривая на фиг. 3 позволяет объяснить наблюдаемое на опыте [5] для пропановоздушных и пропиленовоздушных смесей увеличение по-

казателя k при переходе от бедных смесей к богатым (для пропана от $k=-0{,}36$ при $\beta=0{,}715$ до $k=-0{,}10$ при $\beta=0{,}955$; для пропилена от $k=-0{,}25$ при $\beta=0{,}675$ до $k=-0{,}17$ при $\beta=1{,}8$). На фиг. 3 в области бедных смесей нанесены участки зависимостей показателя k от состава, рассчитанные по (3), в предположении, что определяющая роль в зависимости u_0 от давления принадлежит только атомам кислорода (n_{o}) или только гидроксилу (n_{OH}). По данным, приведенным на фиг. 1 и 2, легко убедиться в том, что в области богатых смесей OH даст показатель $k=-0{,}25$, а атом O — $k=-0{,}50$. Вблизи стехиометрических составов каждый из трех активных центров дает увеличение k. Угол наклона кривых зависимостей концентраций и температур от давления (фиг. 1 и 2) не остается постоянным для какого-либо состава смеси при изменении давления; показатель k во всех случаях увеличивается при понижении давления, так как темп возрастания концентраций снижается, а темп падения температуры горения увеличивается. Поэтому выше, теоретические значения k во всех случаях вычислялись как средние для данного интервала изменения давления.



Фиг. 4. Зависимости концентраций H, O и OH и температур горения $T'_{\text{г}}$ от давления для этиленовоздушной смеси при коэффициенте избытка горючего $\beta=1{,}1$ и при различных T'_0

На фиг. 4 для этиленовоздушных смесей при разных начальных температурах T_0', приведены зависимости концентраций и температур $T'_{\text{г}}$ при $\beta=1{,}1$. При увеличении T_0' показатель k для смеси данного состава будет увеличиваться. Увеличение T_0' по своему действию сходно с повышением теплотворности смеси данного состава.

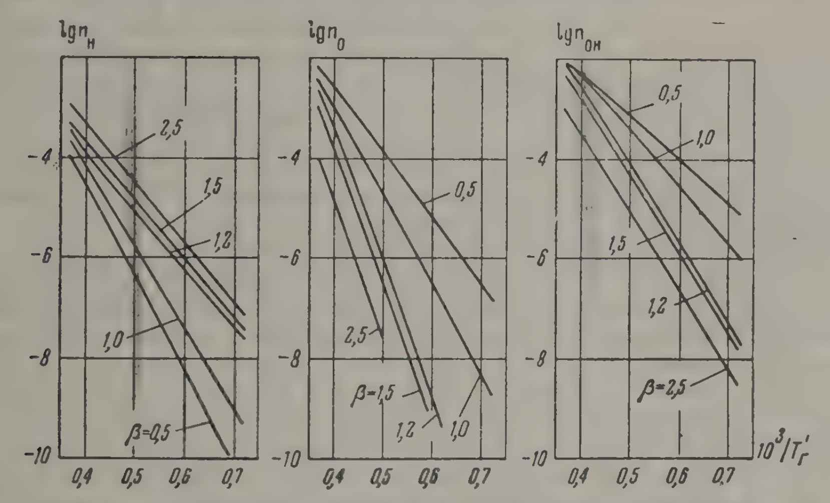
Скорость распространения пламени в метанокислородной смеси стехиометрического состава [6] не зависит от давления ($k=0$). Но уже для бедной метанокислородной смеси состава CH_4+4O_2 в [6] была установлена зависимость от давления ($k=-0{,}05$). Отсутствие данных по концентрациям этой смеси не позволяет вычислить теоретическое значение показателя k, однако из соотношения (3) следует, что если для стехиометрической смеси u_0 не зависит от давления, то для бедных и богатых метанокислородных смесей u_0 должна возрастать при уменьшении давления. Общий характер зависимости k от β, изображенный на фиг. 3 для воздушной смеси, не изменится при переходе к кислородным смесям. При этом лишь расширится область увеличенных k справа и слева от $\beta=1$, в то время как для смесей с малыми и большими β значения показателя будут близкими к $k=-0{,}25$, так как при этих β температура горения практически не будет зависеть от давления. По-видимому, для горючих смесей с весьма высокой теплотворностью или высокой начальной температурой возможны и положительные значения показателя $k>0$ (u_0 возрастает при повышении давления).

Приведенные теоретические результаты не могут претендовать на высокую степень правильности, так как теоретическое соотношение (3) получено для упрощенной схемы цепной реакции с одним активным центром [1], однако, как видно, они являются не только качественными даже и для области бедных смесей, для которой из-за незнания меха-

низма окисления при высоких температурах и малости концентраций атомов Н (фиг. 1) возможна наибольшая неопределенность в теоретических значениях показателя k. Дальнейшее уточнение теоретической зависимости показателя k от состава смеси, теплотворности и начальной температуры будет выполнено после опубликования теории цепочечно-теплового распространения пламени с двумя и тремя активными центрами. С другой стороны, по-видимому, необходимо уточнение опытных зависимостей u_0 от давления и более подробная детализация их по составам и начальным условиям.

Зависимость скорости распространения пламени от температуры

Зависимость u_0 от температуры определяется соотношением (3). Влияние начальной температуры T_0' будет сказываться, главным образом, благодаря изменению члена, в который входит отношение кон-



Фиг. 5. Зависимости концентраций Н, О и ОН (в *г/г* смеси) от обратной температуры (в°К) для смесей C_nH_{2n}+воздух

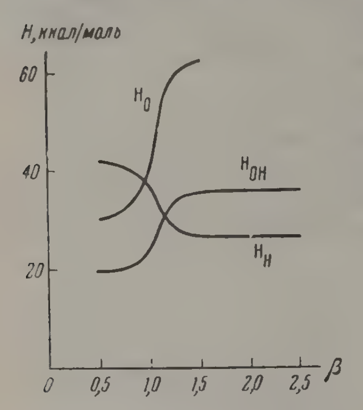
центраций активного центра. Это влияние будет наиболее значительным для бедных и богатых смесей, так как при высокой теплотворности температура горения будет возрастать значительно медленнее, чем T_0', за счет резкого возрастания степени диссоциации при температурах горения, превышающих 2000°К. Поэтому же темп возрастания u_0 будет снижаться по мере увеличения начального подогрева (увеличение T_0') для смеси данного состава.

Отношение концентраций активного центра вычисляется по формуле (4) с использованием (6) и (7), если нет точных данных по составам. Однако при этом необходимо учитывать обстоятельство, уже отмеченное выше и состоящее в том, что действительной величиной теплового эффекта, входящего в (7), можно пользоваться для сложных диссоциированных смесей, например при пересчете концентраций атомарного водорода только для богатых смесей. На фиг. 5 приведены зависимости логарифмов концентраций Н, О и ОН от обратной температуры для смесей углеводородов типа $C_n H_{2n}$ с воздухом. Угол наклона для данного β определяет некоторую эффективную величину теплоты реакции Н , если квадратный корень из отношения концентраций записать в виде:

$$\sqrt{\frac{n_{\text{гл}}}{n_{\text{гн}}}} = \exp\left[\frac{H_i}{R}\left(\frac{1}{T'_{\text{гн}}} - \frac{1}{T'_{\text{гл}}}\right)\right]. \quad (9)$$

На фиг. 6 приводятся рассчитанные по (9) на основании данных с фиг. 5 значения H_i при разных β. Видно, что только в области вблизи стехиометрических составов ($\beta = 1$) происходит резкое изменение H_i.

Если отношение концентраций по (9) подставить в (3), то видно, что угол наклона кривой зависимости u_0 от обратной температуры горения определяется не только энергией активации E, но также и эффективной теплотой реакции H_i ведущего активного центра. Поэтому при анализе опытных данных при помощи формул, полученных без учета диффузии активного центра, вместо энергии активации E будет находиться некоторая величина $E_ф$, примерно равная сумме энергии активации E и эффективной теплоты H_i, $E_ф = E + H_i$, которая, как видно из соотношения (3) и данных на фиг. 5 и 6, будет зависеть от исходного состава горючей смеси и начальной температуры T_0' при данном β.



Фиг. 6. Зависимости эффективной теплоты H_i [формула (9)] от β для H, O и OH

ВЫВОДЫ

1. Получено соотношение для зависимости скорости распространения пламени от давления и температуры, из которого следует, что темп изменения скорости распространения пламени с давлением зависит от состава горючей смеси, ее теплотворности, а также от начальной температуры. В смесях с высокой теплотворностью скорость распространения пламени может не зависеть от давления.

2. Теоретические зависимости скорости распространения пламени от давления для стехиометрической метановоздушной смеси и для этиленовоздушных смесей различного состава, вычисленные по указанному соотношению, удовлетворительно согласуются с опытными данными.

3. Угол наклона на графике зависимости логарифма скорости распространения пламени от обратной температуры горения зависит не только от энергии активации, но также и от теплоты реакции образования активного центра. Полученное соотношение дает возможность находить истинную энергию активации при анализе опытных данных.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1740.
2. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949.
3. Э. Ф. Фиок, Сб. «Физические измерения в газовой динамике и при горении», ИЛ, М., 1957, стр. 360—361.
4. Н. Томас, Сб. «Физические измерения в газовой динамике и при горении», ИЛ. М., 1957, стр. 461—468.
5. A. Egerton, A. Lefebvre, Proc. Roy. Soc. **222A**, 206 (1954).
6. J. Diederichsen, H. G. Wolfhard, Trans. Faraday Soc. 52, 1102 (1956).
7. M. Gilbert, Sixth Symposium on Combustion, N. Y., 1956, стр. 74—83.
8. Properties of Combustion Gases, v. I, II, N. Y., 1955.

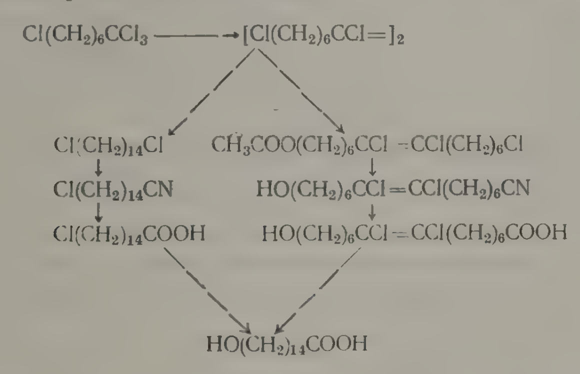
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, Т. А. КОСТ, и Р. Х. ФРЕЙЦЛИНА

СИНТЕЗ 15-ОКСИПЕНТАДЕКАНОВОЙ И 16-ОКСИГЕКСАДЕКАНОВОЙ КИСЛОТ

$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$-Тетрахлоралканы $CCl_3(CH_2CH_2)_nCl$, получаемые реакцией теломеризации этилена и четыреххлористого углерода, представляют большие возможности для синтеза ряда высших α, ω-бифункциональных соединений. Ранее нами [1] был проведен синтез 1,10-декандикарбоновой и 1,14-тетрадекандикарбоновой кислот из 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 1,1,1,7-тетрахлоргептана, соответственно. В настоящей работе мы исследовали несколько путей синтеза из 1,1,1,7-тетрахлоргептана и 1,1,1,9-тетрахлорнонана 15-оксипентадекановой и 16-оксигексадекановой кислот, представляющих большой интерес в связи с тем, что их лактоны являются ценными душистыми веществами (тибетолид, дигидроамбретолид). 15-Оксипентадекановая кислота была получена из 1,1,1,7-тетрахлоргептана по схемам:



1,1,1,7-Тетрахлоргептан гидрировался с $Pd/BaSO_4$ в присутствии аммиака до 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7 или 1,14-дихлортетрадекана, как описано нами ранее [1]. При действии на 1,14-дихлортетрадекан цианистого натрия в этилцеллозольве образуется смесь исходного соединения, мононитрила и немного динитрила, которая без разделения подвергалась кислотному гидролизу. Полученная 15-хлорпентадекановая кислота при нагревании в автоклаве с водным раствором щелочи давала 15-оксипентадекановую кислоту. По второй схеме 1,7,8,14-тетрахлортетрадецен при взаимодействии с ацетатом калия превращался в моноацетоксипроизводное, которое после алкоголиза и обработки цианистым натрием давало 1-окси-7,8-дихлор-14-циантетрадецен. После гидролиза нитрильной группы и гидрирования с никелем Ренея получалась 15-оксипентадекановая кислота. Выход 15-оксипентадекановой кислоты по первой схеме, считая на 1,14-дихлортетрадекан, составляет ~45%, по второй схеме, считая на 1,7,8,14-тетрахлортетрадецен-7, 36,3%.

Из 1,1,1,9-тетрахлорнонана 15-оксипентадекановая кислота синтезировалась по схемам:

$$Cl(CH_2)_8CCl_3 \longrightarrow Cl(CH_2)_8COOH$$

$$Cl(CH_2)_8COOH \longrightarrow CH_3COO(CH_2)_8COOH \longrightarrow CH_3COO(CH_2)_8COCl \longrightarrow CH_3COO(CH_2)_8CO{-}C_6H_9O \longrightarrow HO(CH_2)_8CO(CH_2)_5COOH \longrightarrow HO(CH_2)_{14}COOH$$

$$Cl(CH_2)_8COOH \longrightarrow Cl(CH_2)_8COCl \longrightarrow Cl(CH_2)_8CO{-}C_6H_9O \longrightarrow HO(CH_2)_8CO(CH_2)_5COOH \longrightarrow HO(CH_2)_{14}COOH$$

1,1,1,9-Тетрахлорнонан при гидролизе концентрированной серной кислотой превращался в ω-хлорпеларгоновую кислоту. По первой схеме из нее была получена ω-ацетоксипеларгоновая кислота и затем с тионилхлоридом хлорангидрид. Хлорангидрид ω-ацетоксипеларгоновой кислоты вводился в реакцию с N-циклогексенилпиперидином, как это описано для других хлорангидридов [2]. Полученный дикетон без очистки подвергался щелочному расщеплению и кетокислота без выделения восстанавливалась гидразином, по Кижнеру в 15-оксипентадекановую кислоту. По второй схеме аналогичные реакции проведены, исходя из хлорангидрида ω-хлорпеларгоновой кислоты, только в этом случае после щелочного расщепления дикетона полученная 15-хлор-7-кетопентадекановая кислота без выделения подвергалась щелочному гидролизу в соответствующую оксикетокислоту, которая затем восстанавливалась гидразином. Выход 15-оксипентадекановой кислоты, считая на ω-ацетоксипеларгоновую кислоту, составляет ~75%, считая на хлорангидрид ω-хлорпеларгоновой кислоты ~60%.

Синтез 16-оксигексадекановой кислоты из 1,1,1,7-тетрахлоргептана и 1,1,1,9-тетрахлорнонана проводился по следующим схемам:

$$Cl(CH_2)_6CCl_3 \rightarrow Cl(CH_2)_6COOH \rightarrow J(CH_2)_6COOCH_3 \xrightarrow{Zn} JZn(CH_2)_6COOCH_3 \xrightarrow{CH_3COO(CH_2)_8COCl}$$
$$\rightarrow CH_3COO(CH_2)_8CO(CH_2)_6COOCH_3 \rightarrow HO(CH_2)_{15}COOH$$

или

$$Cl(CH_2)_8CCl_3 \rightarrow Cl(CH_2)_8COOH \rightarrow J(CH_2)_8COOCH_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{Zn} JZn(CH_2)_8COOCH_3 \xrightarrow{CH_3COO(CH_2)_6COCl}$$
$$\rightarrow CH_3COO(CH_2)_6CO(CH_2)_8COOCH_3 \rightarrow HO(CH_2)_{15}COOH$$

В первой схеме исходными соединениями служат метиловый эфир ω-йодэнантовой кислоты и хлорангидрид ω-ацетоксипеларгоновой кислоты, во второй схеме — метиловый эфир ω-йодпеларгоновой кислоты и хлорангидрид ω-ацетоксиэнантовой кислоты, легко получаемые из соответствующих ω-хлоркарбоновых кислот. Метиловые эфиры указанных ω-йодкарбоновых кислот при действии цинка по методу, разработанному ранее [3], превращались в соответствующие цинкпроизводные. Последние при реакции с хлорангидридами ω-ацетоксикислот давали метиловые эфиры 16-ацетокси-8 (или 10) кетогексадекановой кислоты, при восста-

новлении которых гидразином приводит сразу к 16-оксигексадекановой кислоте. Выход 16-оксигексадекановой кислоты, считая на соответствующие хлорангидриды ω-ацетоксикислот, составляет по первой схеме ~50%, по второй ~60%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

15-Хлорпентадекановая кислота. Смесь 29 *г* 1,14-дихлортетрадекана и 4,5 *г* цианистого натрия в 60 *мл* этилцеллозольва нагрета при перемешивании в течение 4 час. при 105—108°. Охлажденная реакционная масса разбавлена водой и экстрагирована хлороформом. После удаления растворителя остался твердый остаток. Смесь продуктов не удалось разделить перегонкой в вакууме (т. кип. 148—200° при 1 *мм*). Раствор смеси продуктов в уксусной и соляной кислотах нагрет при кипении в течение 16 час., разбавлен водой и экстрагирован хлороформом. Хлороформенный экстракт промыт несколько раз разбавленным раствором едкого кали. При подкислении щелочного раствора выпала смесь моно- и дикарбоновой кислот, которая была раскристаллизована из петролейного эфира. Получено 8,1 *г* 15-хлорпентадекановой кислоты с т. пл. 62—63°, не дающей депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом [4]. Из хлороформенного раствора получено обратно 12,5 *г* 1,14-дихлортетрадекана.

Щелочной гидролиз 15-хлорпентадекановой кислоты. Раствор 5,3 *г* 15-хлорпентадекановой кислоты и 3,7 *г* едкого кали в 100 *мл* воды нагрет в автоклаве при 150° в течение 5 час. При подкислении выпадает 15-оксипентадекановая кислота; выход 4,7 *г*; т. пл. 82—83° (из бензола) [5, 6].

1-Ацетокси-7,8,14-трихлортетрадецен-7. 16,7 *г* 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7 и 19,6 *г* прокаленного уксуснокислого калия в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты нагреты в течение 18 час. Реакционная смесь обработана тройным количеством воды и экстрагирована хлороформом. После отгонки растворителя получено 16,0 *г* (90% от теорет.) 1-ацетокси-7,8,14-трихлортетрадецена-7 с т. кип. 181—183° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,1132; найдено *MR* 91,81; вычислено *MR* 91,88. Найдено: C 54,00; 53,97; H 7,83; 7,73%. $C_{16}H_{27}O_2Cl_3$. Вычислено: C 53,71; H 7,60%.

1-Окси-7,8,14-трихлортетрадецен-7. 20,3 *г* 1-ацетокси-7,8,14-трихлортетрадецена-7 в 50 *мл* метилового спирта и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты нагреты в течение 6 час. После отгонки метилового спирта и метилацетата добавлено еще 50 *мл* метилового спирта и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты и смесь нагрета в течение 5 час. Отогнан метиловый спирт, смесь обработана водой и хлороформом. После сушки и отгонки хлороформа получено 15,0 *г* (95% от теорет.) 1-окси-7,8,14-тетрахлортетрадецена-7 с т. кип. 178° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,1231; найдено *MR* 82,49; вычислено *MR* 82,51. Найдено: C 53,43; 53,31; H 7,86; 7,57%. $C_{14}H_{25}Cl_3O$. Вычислено: C 53,26; H 7,98%.

1-Окси-7,8-дихлор-14-циантетрадецен-7. 27,3 *г* 1-окси-7,8, 14-трихлортетрадецена-7, 12,6 *г* цианистого натрия, 0,5 *г* йодистого калия в 25 *мл* воды и 100 *мл* этилцеллозольва нагреты при 100° в течение 6 час. Реакционная смесь обработана водой и экстрагирована хлороформом. После сушки и удаления растворителя получено 22 *г* (83% от теорет.) 1-окси-7,8-дихлор-14-циантетрадецена-7 с т. кип. 205° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,0803; найдено *MR* 82,14; $C_{15}H_{25}Cl_2NO$. Вычислено *MR* 82,08.

14-Окси-7,8-дихлортетрадецен-8-овая кислота. 22 *г* 1-окси-7,8-дихлор-14-циантетрадецена-7 в 25 *мл* соляной и 25 *мл* ледяной уксусной кислот нагреты в течение 6 час. Реакционная смесь обработана избытком воды и экстрагирована хлороформом. Раствор высушен, после отгонки хлороформа получено 18,4 *г* (80% от теорет.) 14-окси-7,8-дихлортетрадецен-8-овой кислоты с т. кип. 210° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,1074; найдено

MR 84,44; вычислено *MR* 84,48. Найдено: С 55,32; 55,64; Н 7,89; 7,84; Cl 21,61; 21,75%. $C_{15}H_{26}Cl_2O_3$. Вычислено: С 55,37; Н 8,05; Cl 21,79%.

15-Оксипентадекановая кислота. 9,0 *г* 14-окси-7,8-дихлортетрадецен-8-овой кислоты растворены в водной щелочи (8,4 *г* едкого кали в 300 *мл* воды) и гидрировались с 3 *г* никелевого катализатора при 100 *атм* и при 100° в течение 6 час. Катализатор отфильтрован и фильтрат подкислен соляной кислотой. Получено 3,9 *г* (54,9% от теорет.) 15-оксипентадекановой кислоты с т. пл. 78° (бензол+петролейный эфир).

15-Оксипентадекановая кислота из ω-хлорпеларгоновой кислоты. а) Раствор 56 *г* ω-хлорпеларгоновой кислоты и 57 *г* едкого кали в 275 *мл* воды нагрет в автоклаве при 150° в течение 5 час. После охлаждения раствор подкислен разбавленной серной кислотой. Выпавшая ω-оксипеларгоновая кислота экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен над сернокислым магнием. После удаления эфира к остатку прибавлено 35 *г* уксусного ангидрида. Реакция проходила с разогреванием. Смесь нагрета при кипении в течение 10 мин. и перегнана в вакууме. Получено 43,4 *г* ω-ацетоксипеларгоновой кислоты с т. кип. 158—160° (2 *мм*); n^{02}_{4} 1,4462; d_4^{20} 1,0518 и 6,7 *г* остатка, который при гидролизе раствором едкого натра дал 5,1 *г* ω-оксипеларгоновой кислоты. 43,4 *г* ω-ацетоксипеларгоновой кислоты и 50 *мл* тионилхлорида нагреты в течение 4 час. При перегонке получено 43 *г* хлорангидрида ω-ацетоксипеларгоновой кислоты с т. кип. 125—126° (2 *мм*). К раствору 35 *г* N-циклогексенилпиперидина * и 24 *г* триэтиламина в 200 *мл* сухого хлороформа при 35° в течение 30 мин. при перемешивании прибавлен раствор 43 *г* хлорангидрида ω-ацетоксипеларгоновой кислоты в 60 *мл* хлороформа. После перемешивания смеси при этой температуре в течение часа она оставлена на 12 час. Добавлен раствор 50 *г* концентрированной серной кислоты в 70 *мл* воды, и реакционная масса нагрета при кипении и перемешивании в течение 4 час. Хлороформенный раствор отделен, промыт водой и высушен над сернокислым магнием. После удаления хлороформа остаток весил 53,4 *г*. Этот остаток, нагретый до 100°, прибавлен при перемешивании к раствору 47 *г* едкого кали в 33 *мл* воды при 100°. Температура при этом поднялась до 123°. При этой температуре реакционная масса перемешивалась 10 мин. Небольшая часть смеси растворена в горячей воде и подкислена разбавленной серной кислотой. Выпавший осадок растворен в хлороформе. Из хлороформенного раствора получена 15-окси-7-кетопентадекановая кислота с т. пл. 82—83° (из бензола). Найдено: С 66,15; 66,00; Н 10,16; 10,34%. $C_{15}H_{28}O_4$. Вычислено: С 66,17; Н 10,29%.

К горячей массе добавлено 150 *мл* диэтиленгликоля и 70 *мл* гидразингидрата. Раствор нагрет при кипении в течение 8 час., затем добавлено 24 *г* едкого кали в 100 *мл* диэтиленгликоля, и из смеси отогнана вода и избыток гидразингидрата, пока температура в жидкости не достигла 195°. После этого реакционная масса нагрета при кипении в течение 15 час. Горячий раствор вылит в 1 *л* горячей воды и подкислен разбавленной серной кислотой. Выпавшая 15-оксипентадекановая кислота отфильтрована, промыта водой и высушена. Получено 38,5 *г* вещества с т. пл. 84—85° (из бензола).

б) Из 26,8 *г* хлорангидрида ω-хлорпеларгоновой кислоты, 23 *г* N-циклогексенилпиперидина, 15,5 *г* триэтиламина после гидролиза получено 30 *г* дикетона с т. кип. 178—180° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5065. Найдено: С 66,17; 66,24; Н 9,18; 9,32%. $C_{15}H_{25}ClO_2$. Вычислено: С 66,06; Н 9,17%.

30 *г* этого дикетона обработаны 26 *г* едкого кали в 18 *мл* воды, как описано выше, в течение 20 мин. Затем горячая смесь вылита в горячую воду до объема 350 *мл* и нагрета в автоклаве при 145—155° в течение

* Хюниг и сотрудники [2] указывают при получении N-циклогексенилпиперидина из циклогексанона и пиперидина выход 55% от теорет. Мы нашли, что при увеличении времени реакции выход поднимается до 70—75%.

5 час. Охлажденный раствор экстрагирован эфиром и подкислен разбавленной серной кислотой. Выпавший осадок экстрагирован хлороформом. Получено 23,8 *г* 15-окси-7-кетопентадекановой кислоты с т. пл. 82—83° (из бензола), не дающей депрессии температуры плавления смешанной пробы с образцом из предыдущего опыта. При восстановлении ее, аналогично описанному выше, получено 18,4 *г* 15-оксипентадекановой кислоты.

Метиловый эфир ω-йодэнантовой кислоты. Раствор 44,3 *г* метилового эфира ω-хлорэнантовой кислоты [4] и 55,8 *г* йодистого натрия в 300 *мл* ацетона нагрет при кипении в течение 12 час. Получено 58,8 *г* метилового эфира с т. кип. 107—109° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 1,4672; найдено *MR* 53,74; вычислено *MR* 53,60. Найдено: С 35,74; 35,70; Н 5,71, 5,69%. $C_8H_{15}JO_2$. Вычислено: С 35,55; Н 5,55%.

Метиловый эфир 16-ацетокси-8-кетогексадекановой кислоты. Смесь 47,8 *г* метилового эфира ω-йодэнантовой кислоты, 19 *г* цинковой пыли, предварительно обработанной раствором сернокислой меди и затем высушенной, 2 *мл* этилацетата и 30 *мл* сухого толуола нагреты при кипении и перемешивании в течение 3 час. После охлаждения к смеси в течение 30 мин. прибавлен раствор 31,2 *г* хлорангидрида ω-ацетоксипеларгоновой кислоты в 40 *мл* толуола. На следующий день реакционная масса нагрета при перемешивании в течение 10 мин. на водяной бане, охлаждена, разбавлена бензолом и отфильтрована от избытка цинка. Фильтрат промыт разбавленной серной кислотой, водой и раствором соды. После сушки над хлористым кальцием и отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 7,1 *г* метилового эфира энантовой кислоты и 23,2 *г* (51% от теорет.) метилового эфира 16-ацетокси-8-кетогексадекановой кислоты с т. кип. 209—211° (2 *мм*); т. пл. 52—53° (из петролейного эфира). Найдено: С 66,73; 66,79; Н 10,26; 10,28%; $C_{19}H_{34}O_5$. Вычислено: С 66,70; Н 9,96%.

16-Оксигексадекановая кислота. К раствору 2,9 *г* едкого кали в 20 *мл* диэтиленгликоля прибавлен раствор 7,1 *г* метилового эфира 16-ацетокси-8-кетогексадекановой кислоты в 15 *мл* диэтиленгликоля. Смесь нагрета при 120—130° без холодильника в течение 20 мин., затем добавлено 8 *мл* гидразингидрата и реакционная масса нагрета при кипении в течение 8 час. Добавлено 7,5 *г* едкого кали в 20 *мл* диэтиленгликоля. Из смеси отогнана вода и избыток гидразингидрата до температуры в жидкости 195°. После подкисления в течение 15 час. раствор вылит в горячую воду и подкислен разбавленной серной кислотой. Получено 5,3 *г* 16-оксигексадекановой кислоты с т. пл. 93—94° (из бензола).

Хлорангидрид ω-ацетоксиэнантовой кислоты. Раствор 45 *г* ω-хлорэнантовой кислоты и 35 *г* едкого натра в 250 *мл* воды нагрет в автоклаве при 150° в течение 4 час. После подкисления разбавленной серной кислотой выделившаяся ω-оксиэнантовая кислота экстрагирована эфиром и высушена над сернокислым магнием. После удаления эфира к остатку добавлено 34 *г* уксусного ангидрида. Реакция проходила с разогреванием. Раствор нагрет при кипении в течение 10 мин. и перегнан в вакууме. Получено 39,1 *г* ω-ацетоксиэнантовой кислоты с т. кип. 142—143° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4420; d_4^{20}1,0570; найдено *MR* 47,06; вычислено *MR* 46,95. Остаток при щелочном гидролизе дал 5,1 *г* ω-оксиэнантовой кислоты. 32 *г* ω-ацетоксиэнантовой кислоты и 40 *мл* тионилхлорида нагреты в течение 4 час. Получено 31,3 *г* хлорангидрида ω-ацетоксиэнантовой кислоты с т. кип. 106—107° (2 *мм*).

Метиловый эфир ω-йодпеларгоновой кислоты. Раствор 35,2 *г* метилового эфира ω-хлорпеларгоновой кислоты [4] и 49 *г* йодистого натрия в 260 *мл* ацетона нагрет на водяной бане в течение 16 час. Получено 43,2 *г* (87% от теорет.) метилового эфира ω-йодпеларгоновой кислоты с т. кип. 124—127° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4911; d_4^{20} 1,3730; найдено *MR* 63,09;

вычислено *MR* 62,84. Найдено: С 40,44; 40,51; Н 6,50; 6,42%. $C_{10}H_{19}JO_2$. Вычислено: С 40,26; Н 6,37%.

Метиловый эфир 16-ацетокси-10-кетогексадекановой килоты. Из 41 *г* метилового эфир ω-йодпеларгоновой кислоты, 14 *г* цинка и 21,5 *г* хлорангидрида ω-ацетоксиэнантовой кислоты, аналогично опыту с метиловым эфиром ω-йодэнантовой кислоты, получено 5,1 *г* метилового эфира пеларгоновой кислоты и 22,4 *г* (62,5% от теорет.) метилового эфира 16-ацетокси-10-кетогексадекановой кислоты с т. кип. 205—207° (2 *мм*); т. пл. 40—41° (из петролейного эфира). Найдено: С 66,40; 66,53; Н 10,14; 10,05%. $C_{19}H_{34}O_5$. Вычислено: С 66,70; Н 9,96%.

При восстановлении этого кетоэфира гидразингидратом с выходом 92,4% получена 16-оксигексадекановая кислота.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез 15-оксипентадекановой кислоты несколькими путями из 1,1,1,7-тетрахлоргептана и 1,1,1,9-тетрахлорнонана.
2. Осуществлен синтез 16-оксипентадекановой кислоты из 1,1,1,7-тетрахлоргептана и 1,1,1,9-тетрахлорнонана через соответствующие ω-хлоркарбоновые кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Т. А. Кост, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 657.
2. S. Hünig, E. Lücke, E. Benzing, Chem. Ber. **91**, 129 (1958).
3. H. Hunsdiecker, H. Erlbach, Chem. Ber. **80**, 129 (1947).
4. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 224.
5. L. Ruzicka, M. Stoll, Helv. chim. acta **11**, 1167, (1928).
6. Т. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Е. К. Смольянинова и В. Н. Белов, Ж. общ. химии **27**, 2146 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1960, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, И. Ф. ЛУЦЕНКО и Р. М. ХОМУТОВ

О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ α-МЕРКУРИРОВАННОГО ФЕНИЛАЦЕТАЛЬДЕГИДА

Первое упоминание о реакции между уксуснокислой ртутью и простым виниловым эфиром, а именно β-фенилвинилэтиловым эфиром, встречается в работе Маншо и относится к 1918 г. [1]. В связи с тем, что условия, в которых Маншо проводил реакцию, существенно отличаются от разработанных нами [2], а полученное им соединение резко отличается по свойствам от меркурированных альдегидов, мы также изучили реакцию β-фенилвинилэтилового эфира с солями ртути.

Реакция проводилась Маншо следующим образом: β-фенилвинилэтиловый эфир в течение 2 час. нагревался при 50° с водным раствором уксуснокислой ртути. Ртутной соли бралось 3 *М* на 1 *М* винилового эфира. После 2-часового нагревания охлажденная реакционная смесь выливалась в 10%-ный раствор поваренной соли; осаждался белый осадок ртутного соединения. Исходя главным образом из результатов анализа, Маншо, в соответствии с развивавшимися им взглядами на продукты взаимодействия непредельных соединений с солями ртути как на соединения комплексной природы, предлагает для полученного таким образом ртутного производного следующую структуру:

$$C_6H_5CH{=}CHOH \cdot 2Hg\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix}.$$

Выход ртутного соединения в расчете на предложенную формулу составил ~85%.

Прежде чем перейти к критическому рассмотрению постановки опыта и выводов, сделанных Маншо, мы приведем те свойства и реакции полученного соединения, на основании которых автор считает возможным предложить ему структуру комплекса фенилвинилового спирта и основной соли ртути. При нагревании в капилляре вещество частично плавится при 120°; оно не растворимо в воде и разбавленной уксусной кислоте; крайне тяжело растворимо в спирте и органических растворителях. Если ртутноорганическое соединение кипятить с соляной кислотой, а затем подвергнуть перегонке с паром, то при этом перегоняется кроме некоторого количества фенилацетальдегида еще немного твердого соединения, застывающего в холодильнике; твердое соединение плавится ~80°. Главное количество органического вещества остается в перегонной колбе в виде смолы, содержащей ртуть. Образование фенилацетальдегида при разложении ртутноорганического соединения доказано переводом его в оксим. Что касается твердого продукта, выделяющегося при разложении ртутного соединения соляной кислотой, то Маншо в дальнейшем не упоминает о нем. Уже эти немногие опыты убедительно показывают, что Маншо имел дело не с индивидуальным соединением, а со смесью веществ. Твердое соединение с т. пл. ~80°, которое получилось при разложении ртутного продукта кислотой и которое Ман-

шо ближе не исследовал, несомненно представляет собой фенилуксусную кислоту. Литературные данные [3]: т. пл. 77,5—78°; [4]: т. пл. 78°.

Образование фенилуксусной кислоты может быть легко объяснено следующим образом. Взаимодействие β-фенилвинилового эфира с первым молем уксуснокислой ртути должно проходить быстро на холоду и приводить к получению мономеркурированного фенилацетальдегида

$$C_6H_5CH{=}CHOC_2H_5 + (CH_3COO)_2Hg + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COOH + \underset{\displaystyle HgOCOCH_3}{C_6H_5\underset{|}{C}H}{-}CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} \searrow \underset{\displaystyle HgOCOCH_3}{C_6H_5{-}\underset{|}{C}H{-}CHO}$$

Таким образом происходит расщепление винилового эфира и образование соединения с открытой альдегидной группой. Воздействие остальных двух молей уксуснокислой ртути может пойти по двум направлениям: с одной стороны, возможно дальнейшее меркурирование полученного ртутного производного, что требует более жестких условий, чем реакция присоединения (эти условия и были в какой-то мере осуществлены Маншо в его опытах), и, с другой стороны, окисление ртутной солью альдегидной функции, что должно было привести к меркурированной фенилуксусной кислоте. Последняя в условиях реакции, описанных Маншо, могла меркурироваться дальше. Меркурированная фенилуксусная кислота могла также образовывать внутреннюю соль. Известно, что как полимеркурированные соединения, так и внутренние соли меркурированных карбоновых кислот обычно в органических растворителях почти совершенно нерастворимы. Как раз это и отмечает Маншо для ртутного продукта, выделенного им из реакции. Таким образом, сами условия проведения опыта должны были, как мы попытались это показать, привести Маншо к получению смеси меркурированных продуктов различного строения. Действие соляной кислоты на такую смесь должно было после отщепления ртути привести к смеси фенилацетальдегида и фенилуксусной кислоты. Первый из этих продуктов был Маншо выделен и охарактеризован, второй, по-видимому, получен, но оставлен без внимания.

Нами была также проведена реакция между β-фенилвинилэтиловым эфиром и уксуснокислой ртутью. Однако в соответствии с разработанным нами способом получения мономеркурированных альдегидов мы брали реагенты в эквимолекулярных соотношениях и проводили реакцию на холоду, что позволило нам не подвергать альдегидную группу воздействию окислителя — ртутной соли. Реакция проходит быстро на холоду, причем ацетатмеркурфенилацетальдегид выпадает в виде тяжелого масла, которое при стоянии не кристаллизуется. При растворении ацетатмеркурфенилацетальдегида в спирте через несколько часов наступает, по-видимому, полимеризация вещества (что характерно и для самого фенилацетальдегида), и оно выпадает в виде твердого нерастворимого в обычных органических растворителях соединения.

Положение ртутного атома у углерода, связанного, с одной стороны, с карбонильной функцией, а с другой стороны, с фенильным радикалом, делает его крайне чувствительным к действию галоидной соли. Так, если ацетат меркурфенилацетальдегида растворить в водном ацетоне и добавлять водный раствор хлористого калия с целью получения хлормеркурфенилацетальдегида, то происходит гидролиз C — Hg-связи и выделяется фенилацетальдегид; так как при этом одновременно выделяется щелочь, то в этих условиях из ртутной соли и фенилацетальдегида

образуются аморфные нерастворимые осадки. Аналогичную картину мы наблюдали при расщеплении C — Hg-связи водным раствором хлористого калия в меркурбисацетальдегиде. Хлормеркурфенилацетальдегид и броммеркурфенилацетальдегид удалось получить в виде превосходно образованных кристаллов при взаимодействии β-фенилвинилэтилового эфира с эквимолекулярной смесью галоидной соли ртути и окиси ртути в водном ацетоне

$$2C_6H_5CH{=}CHOC_2H_5 + HgX_2 + HgO + H_2O \rightarrow 2C_6H_5\underset{\displaystyle HgX}{\underset{|}{C}}HCHO + 2C_2H_5OH$$

Полученные галогенмеркурфенилацетальдегиды представляют собой кристаллические соединения, хорошо растворимые в спирте и ацетоне и кристаллизующиеся из дихлорэтана; при быстром нагревании они показывают четкую температуру плавления, выше которой они, однако, вновь твердеют и более не плавятся, по-видимому, вследствие полимеризации. Анализы на ртуть получались несколько завышенными (~1%), что связано с трудной очисткой осадка сернистой ртути от образующегося, в условиях разложения навески, полимера фенилацетальдегида. Данные элементарного анализа вещества на C и H показывают, что было получено чистое соединение.

α-Фенилвинилэтиловый эфир, а также α-ацетоксистирол гладко вступает в реакцию с уксуснокислой ртутью и образует ω-ацетоксимеркурацетофенон:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5 + (CH_3COO)_2Hg + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5COCH_2HgOCOCH_3 + CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Полученный из него хлорид имел ту же температуру плавления, что и соединение, описанное Димротом, синтезированное им прямым меркурированием ацетофенона [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция уксуснокислой ртути с β-фенилвинилэтиловым эфиром. К раствору 6,4 *г* (0,02 *М*) уксуснокислой ртути в 20 *мл* воды приливают 3 *г* (0,02*М*) β-фенилвинилэтилового эфира. Присоединение соли ртути проходит с разогреванием, и на дне осаждается ртутное соединение в виде тяжелого некристаллизующегося масла. По отделении водной части масло растворено в 25 *мл* спирта. Через 12 час. выпал осадок ртутного полимера, нерастворимого в обычных растворителях.

Получение хлормеркурфенилацетальдегида. К смеси 1,5 *г* (0,01 *М*) β-фенилвинилэтилового эфира, 1,1 *г* (0,005 *М*) окиси ртути, 5 *мл* ацетона и 1 *мл* воды приливают раствор 1,35 *г* (0,005 *М*) сулемы в 8 *мл* ацетона. Реакционную смесь нагревают до кипения и быстро фильтруют. По охлаждении фильтрата и испарения части ацетона отделяют кристаллы хлормеркурфенилацетальдегида, промывают небольшим количеством охлажденного ацетона и абсолютным эфиром. Выход 3,2 *г* (88% от теорет.); т. пл. 121—123°. Хлормеркурфенилацетальдегид растворим в спирте, ацетоне, хлороформе. Найдено: C 27,36; 27,44; H 2,13; 2,01; Hg 56,98%. $ClHgCH(C_6H_5)CHO$. Вычислено: C 27,03; H 1,98; Hg 56,48%.

Получение броммеркурфенилацетальдегида. Аналогично предыдущему к смеси 1,5 *г* (0,01 *М*) стирилэтиловго эфира, 1, 1 *г* (0,005 *М*) окиси ртути, 7 *мл* ацетона и 1 *мл* воды добавляли раствор 1,8 *г* (0,005 *М*) бромной ртути в 10 *мл* ацетона. После короткого кипячения, фильтрования и частичного удаления ацетона отделяют кристаллы броммеркурфенилацет

альдегида. Выход 2,2 *г* (55% от теорет.), т. пл. 116—117° (из дихлорэтана). Броммеркурфенилацетальдегид растворим в спирте, ацетоне, дихлорэтане. Найдено: С 24,19; 24,06; Н 1,91, 1,90; Hg 51,29; 51,13%. $BrHgCH(C_6H_5)CHO$. Вычислено: С 24,04; Н 1,76; Hg 50,22%.

Реакция уксуснокислой ртути с α-фенилвинилэтиловым эфиром. К раствору 6,4 *г* (0,02 *М*) уксуснокислой ртути в 20 *мл* воды приливают 3 *г* (0,02 *М*) α-этоксистирола. Присоединение соли ртути проходит быстро, и на дне колбы в виде тяжелого масла осаждается ртутноорганическое соединение, которое через несколько минут кристаллизуется. ω-Ацетоксимеркурацетофенон отделяют и промывают эфиром. Выход 6,5 *г* (86% от теорет.), кристаллизуют из бензола; т. пл. 112,5—113°. Найдено: Hg 53,19; 52,79%. $CH_3COOHgCH_2COC_6H_5$. Вычислено: Hg 52,96%.

Реакция α-ацетоксистирола с уксуснокислой ртутью. К 32 *г* (0,1 *М*) уксуснокислой ртути в 100 *мл* воды добавлено 16,2 *г* (0,1 *М*) α-ацетоксистирола. Присоединение соли ртути шло быстро с разогреванием. Образовавшийся в виде масла фенацилмеркурацетат при размешивании быстро закристаллизовался. Выход 33,5 *г* (88% от теорет.); т. пл. 112,5—113° (из бензола). Найдено: С 31,65; 31,46; Н 2,70; 2,71; Hg 52,83; 53,23%. $CH_3COOHgCH_2COC_6H_5$. Вычислено: С 31,63; Н 2,66; Hg 52,96%.

ВЫВОДЫ

Предложен метод синтеза α-мономеркурированных фенилацетальдегида и ацетофенона присоединением солей ртути к простым и сложным виниловым эфирам.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 18.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Manchot, Liebigs. Ann. Chem. **417**, 93 (1918).
2. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1947**, 63.
3. K. Auwers, W. Roth, Liebigs. Ann. Chem. **373**, 245 (1910).
4. H. Stobbe, O. Zeitschel, Ber. **34**, 1966 (1901).
5. O. Dimroth, Ber. **35**, 2853 (1902).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

И. Л. КНУНЯНЦ, Л. С. ГЕРМАН и Б. Л. ДЯТКИН

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА С АМИНАМИ И АММИАКОМ

Перфторизобутилен $CF_3—C(CF_3)=CF_2$ (I) — соединение, в котором специфические свойства фторолефинов выражены наиболее резко. Так, ранее нами было установлено, что даже в отсутствие щелочных катализаторов (I) легко взаимодействует со спиртами, причем наряду с продуктами присоединения образуются также ненасыщенные эфиры, строение которых соответствует замещению винильного атома фтора в (I) на алкоксигруппу [1]

$$(I) + ROH \rightarrow [CF_3-\overset{-}{C}(CF_3)-CF(F)-\ddot{O}R] \xrightarrow{+H^+} CF_3-CH(CF_3)-CF_2OR$$
$$[\ldots] \xrightarrow{-F^-} CF_3-C(CF_3)=CF-OR$$

Крайне энергично (I) реагирует с аминами с образозованием исключительно перфторизобутениламинов: $(I) + R_1R_2NH \rightarrow CF_3—C(CF_3)=CF—NR_1R_2$

Высокая реакционная способность (I) по отношению к спиртам и аминам обусловлена резкой электрофильностью, вызванной сильным электроностягивающим эффектом двух трифторметильных групп, а также асимметрией молекулы. Эти свойства позволяют получать перфторизобутилены, замещенные в положении 1 на алкокси- или диалкиламиногруппу. Нам представлялось интересным изучить характер взаимодействия 1-алкил- и 1-арилперфторизобутиленов с нуклеофильными реагентами, в частности, с аммиаком и аминами. Для введения в положение 1 алкильных и арильных групп нами в настоящей работе была осуществлена реакция (I) с соединениями Гриньяра, протекающая по схеме: $(I) + RMgBr \rightarrow CF_3—C(CF_3)=CF—R$. На примере других фторолефинов эта реакция уже была описана Таррантом и Уорнером [2].

Можно было предположить два вероятных направления реакции алкил- и арилперфторизобутиленов с нуклеофилами: 1) замещение винильного атома фтора; 2) атаку трифторметильной группы с заменой аллильного атома фтора, подвижность которого обусловлена гиперконъюгацией

$$R-CF=C(CF_3)-CF_2-F + HA \xrightarrow{1} R-C(A)=C(CF_3)-CF_3$$
$$R-CF=C(CF_3)-CF_2-F + HA \xrightarrow{2} R-CF=C(CF_3)-CF_2-A$$

Эксперимент показал, что в действительности реакции осуществляются по обоим возможным направлениям, причем место атаки зависит как от характера олефина, так и от характера атакующего реагента.

Действие безводного аммиака на перфторизобутилены, несущие алкоксильный, алкильный или арильный заместители, протекает только в соответствии со схемой 1. Так, из 1-этоксиперфторизобутилена был получен иминоэфир моногидроперфторизомасляной кислоты, который при действии концентрированной соляной кислоты переводился в соответствующий амид:

$$C_2H_5OCF{=}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}CF_3 \xrightarrow{NH_3} C_2H_5O{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CH}}{-}CF_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} H_2N{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CH}}{-}CF_3$$

Аналогично 1-алкил- и 1-арилперфторизобутилены при действии аммиака давали имины соответствующих кетонов, от которых осуществлялся переход к самим кетонам

$$R{-}CF{=}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}CF_3 \xrightarrow{NH_3} R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CH}}{-}CF_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CH}}{-}CF_3$$

1-фенилперфторизобутилен (II) может быть переведен в гексафторизобутирофенон непосредственным гидролизом при действии концентрированной серной кислоты. Концентрированный водный аммиак действует на замещенные перфторизобутилены с образованием соединений, вовсе не содержащих фтора

$$Z{-}CF{=}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}CF_3 \xrightarrow[-7NH_4F]{NH_4OH} Z{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle C{\equiv}N}{\underset{|}{CH}}{-}C{\equiv}N$$

где Z=OR, алкил, арил.

Реакция 1-этоксиперфторизобутилена с диалкиламинами протекает точно так же, как и с безводным аммиаком [1].

Совершенно иная картина наблюдается при взаимодействии вторичных аминов с 1-алкил- и 1-арилперфторизобутиленами. Здесь реакция направляется исключительно по схеме 2

$$R{-}CF{=}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}CF_3 + R_1R_2NH \rightarrow R{-}CF{=}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}CF_2{-}NR_1R_2$$

Гидролиз образующихся третичных аминов, когда R — алкил, гладко приводит к амидам соответствующих α, β-непредельных кислот.

$$R{-}CF{=}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}CF_2NR_1R_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} R{-}CF{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}NR_1R_2$$

При действии диэтиламина на (II) также происходит замещение атома фтора в трифторметильной группе, однако по данным термографического анализа продукт реакции представляет собой смесь двух изомерных соединений с т. пл. —64 и —92°. Гидролиз этой смеси приводит к образованию трифторпропиофенона и диэтиламида α-гидро-β-

фенилперфторизомасляной кислоты. Наиболее вероятной схемой превращения является следующая:

$$(II) + (C_2H_5)_2NH \xrightarrow[-HF]{} (C_2H_5)_2N-CF_2-\underset{CF_3}{\underset{|}{C}}=CF-C_6H_5$$

изомеризация:

$$(C_2H_5)_2N-CF=\underset{CF_3}{\underset{|}{C}}-CF_2-C_6H_5 \xrightarrow{H^+,\ H_2O} (C_2H_5)_2N-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-CF_2-C_6H_5$$

$$\xrightarrow{H^+,\ H_2O} \left[(C_2H_5)_2N-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{C}}=CF-C_6H_5\right] \xrightarrow{H^+,\ H_2O} \left[(C_2H_5)_2N-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5\right]$$

$$\xrightarrow{H^+,\ H_2O} \left[HO-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5\right] \xrightarrow{-CO_2} CF_3-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

Механизм изомеризации, очевидно, аналогичен предложенному нами ранее механизму анионотропной перегруппировки в замещенных перфторпропенах [3]

$$CF_3-\overset{\|}{C}-CF\overset{-}{N}(C_2H_5)_2;\quad C_6H_5-CF\cdots F \longrightarrow CF_3-\underset{C_6H_5-CF_2}{\underset{|}{C}}=CF-N(C_2H_5)_2$$

В случае пиперидина эта перегруппировка не наблюдается и кислотный гидролиз N-(γ-фенилперфторизобутенил) пиперидина приводит лишь к β, β, β-трифторпропиофенону

$$C_6H_5-CF=\underset{CF_3}{\underset{|}{C}}-CF_2NC_5H_{10} \xrightarrow[H^+]{H_2O} C_6H_5-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CF_3$$

Этиламин в реакциях с замещенными перфторизобутиленами занимает промежуточное положение между аммиаком и диалкиламинами; наряду с замещением атома фтора в винильном положении имеет место также замещение атома фтора и в трифторметильной группе, что подтверждается выделением из гидролизата трифторпропиофенона в случае (II) и $C_2H_5NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_4-H_9$ в случае 1-бутилперфторизобутилена (III).

$$(II), (III) + C_2H_5NH_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\underset{N}{\underset{\|}{C}}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-CF_3 + \left[R-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\underset{N}{\underset{\|}{C}}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-CF=N-C_2H_5\right]$$

$$R-\underset{N-C_2H_5}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-CF_3 \xrightarrow{H^+,\ H_2O} R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-CF_3$$

$$\left[\ldots\right] \xrightarrow{H^+} \begin{cases} R=C_6H_5: & R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CF_3 \\ R=C_4H_9: & R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{CF_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NHC_2H_5 \end{cases}$$

Для сравнения реакционной способности замещенных перфторизобутиленов с соответствующими соединениями ряда перфторпропилена действием фенилмагнийбромида на перфторпропилен был получен 1-фенилперфторпропилен, который, как оказалось, не взаимодействовал с аминами и аммиаком, но реагировал с концентрированной серной кислотой с образованием α, β, β, β-тетрафторпропиофенона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Фенилперфторизобутилен (II). В полученный обычным способом раствор 0,2 *М* фенилмагнийбромида (31,4 *г* C_6H_5Br и 5 *г* Mg) в 300 *мл* абсолютного эфира при непрерывном перемешивании и охлаждении до 0° в течение часа вводили 30 *г* (0,15 *М*) (I). По окончании прибавления реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующее утро эфирный раствор сливали со смолистого осадка и осторожно выливали в смесь толченого льда с разбавленной соляной кислотой. Эфирный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром (3 раза по 150 *мл*); затем эфирный слой, объединенный с эфирными вытяжками, промывали раствором бикарбоната, затем водой и высушивали над $CaCl_2$. После отгонки растворителя и перегонки было получено 30 *г* (0,116 *М*, 77% от теорет.) (II) с т. кип. 75,5—76,5° (45 *мм*); n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 1,3966; найдено *MR* 47,50; вычислено для $C_{10}H_5F_7F_4$*MR* 45,29. λ_{max} 6,90; 6,76; 5,95 μ. Найдено: С 46,27; Н 2,17%. $C_{10}H_5F_7$. Вычислено: С 46,52; Н 1,95%.

Гидролиз (II). Смесь 6,6 *г* (0,0256 *М*) (II), 10 *мл* концентрированной серной кислоты и 0,5 *г* порошкообразного силикагеля нагревали при 80—100° в течение 6 час. при интенсивном перемешивании. Наблюдалось энергичное выделение фтористого водорода. По охлаждении реакционную смесь экстрагировали хлористым метиленом (5 раз по 15 *мл*). Экстракт промывали водой и высушивали над $MgSO_4$. Растворитель отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,6 *г* (0,01 *М*) исходного (II) (т. кип. 75—78°; n_D^{20} 1,4280) и 1,7 *г* (42% от теорет., считая на прореагрировавший олефин) гексафторизобутирофенона с т. пл. 35,5—36° (из октана) λ_{max}: 6,29; 5,85 μ. Найдено: С 46,89; Н 2,32; F 44,80%. $C_{10}F_6H_6O$. Вычислено: С 46,88; Н 2,36; 44,50%.

Окисление (II). 10 *г* (0,039 *М*) (II) при перемешивании прикапывали к нагретой до 35—40° смеси 100 *мл* воды и 30 *г* $KMnO_4$ в течение 1 часа. В процессе прибавления в реакционную смесь непрерывно пропускали ток CO_2. По окончании прибавления смесь перемешивали еще 12 час. Затем при охлаждении до 0° в реакционную массу пропускали сернистый газ до обесцвечивания раствора. Смесь экстрагировали эфиром в экстракторе непрерывного действия в течение 3 дней. Эфирная вытяжка сушилась над $MgSO_4$. Эфир осторожно отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,9 *г* (68% от теорет.) гидрата гексафторацетона с т. кип. 49—50° (800 *мм*); n_D^{20} 1,3160. Литературные данные [4]: т. кип. 55—56° (80 *мм*); n_D^{20} 1,3179. В остатке после отгонки жидкой части получено 4,7 *г* (99% от теорет.) кристаллов с т. пл. 119° (из воды). Температура плавления смешанной пробы с бензойной кислотой депрессии не обнаружила, т. пл. 120°.

1-Фенилперфторпропилен. В раствор 0,3 *М* фенилмагнийбромида (47,1 *г* C_6H_5Br и 8 *г* Mg) в 300 *мл* эфира при непрерывном перемешивании и комнатной температуре было пропущено 30 *г* (0,2 *М*) перфторпропилена. Реакционная смесь обрабатывалась обычным образом. В результате разгонки получено 17 *г* (0,082 *М* 42% от теорет.) 1-фенилперфторпропилена с т. кип. 77—78° (65 *мм*); n_D^{20} 1,4482; d_4^{20} 1,3210; найдено *MR* 42,19 вычислено для $C_9H_5F_5F_4$*MR* 40,39. Литературные

данные [5]: т. кип. 148°. Найдено: С 52,11; Н 2,45%. $C_9H_5F_5$. Вычислено: С 52,43; Н 2,42%.

α,β,β,β-**Тетрафторпропиофенон.** Смесь 10 *г* 1-фенилперфторпропилена, 10 *мл* концентрированной серной кислоты и 5 *г* порошкообразного силикагеля нагревали при 125—135° в течение 3,5 час. По охлаждении реакционная масса была разбавлена хлористым метиленом, раствор промыт водой и высушен над $MgSO_4$. Растворитель отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 8,3 *г* (84% от теорет.) α, β, β, β-тетрафторпропиофенона с т. кип. 88—90° (20 *мм*), т. пл. 41—42° (из гексана). Найдено: С 52,71; Н 2,86; F 36,82%. $C_9H_6F_4O$. Вычислено: С 52,43; Н 2,93; F 36,87%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 172,5—173,5° (из спирта). Найдено: N 14,72%; $C_{15}H_{10}F_4N_3O_4$. Вычислено: N 14,50.

1-Фенил-1,2-дибромперфторпропан. 5,9 *г* 1-фенилперфторпропилена обрабатывали избытком раствора брома в хлористом метилене при 40°. Получено 7,6 *г* (74% от теорет.) 1-фенил-1,2-дибромперфторпропана с т. кип. 106—107° (22 *мм*); n_D^{20} 1,4993; d_4^{20} 1,9168; Найдено *MR* 55,43; вычислено для $C_9H_5F_5Br_2F_3$ *MR* 56,39. Найдено: С 29,02; Н 1,44%. $C_9H_5F_5Br_2$. Вычислено: С 29,37; Н 1,37%.

1-Бутилперфторизобутилен. 20 *г* (0,1 *М*) (I) вводили в раствор 0,2 *М* н.бутилмагнийбромида в 30 *мл* эфира при охлаждении до 0° и интенсивном перемешивании. После стояния в течение 4 суток смесь обрабатывалась обычным образом. Получено 16,3 *г* (70% от теорет.) (III) с т. кип. 113—114° (750 *мм*); т. пл. —70°; n_D^{20} 1,3390; d_4^{20} 1,2769; найдено *MR* 38,99; вычислено для $C_8H_9F_7$F *MR* 39,66; λ_{max} 5,88; 5,68 μ. Найдено: С 40,33; Н 3,69%. $C_8H_9F_7$. Вычислено: С 40,34; Н 3,81%.

1-Стирилперфторизобутилен. В раствор 0,1 *М* ω-стирилмагнийбромида (из 18,3 *г* ω-бромстирола и 3 *г* Mg) в 200 *мл* эфира при 0° и перемешивании пропускали избыток перфторизобутилена. По окончании прибавления смесь оставляли на трое суток при комнатной температуре. Затем эфирный раствор отделяли от смолистого осадка, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,6 *г* (32% от теорет.) 1-стирилперфторизобутилена, т. кип. 87—87,5° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4852; d_4^{20} 1,3734) Найдено: С 50,54; Н 2,46%. $C_{12}H_7F_7$. Вычислено: С 50,71; Н 2,48%.

1-Этилперфторизобутилен. В раствор 0,13 *М* этилмагнийбромида (получен из 14,2 *г* C_2H_5Br и 4 *г* Mg) в 150 *мл* абсолютного дибутилового эфира при охлаждении до 0° и интенсивном перемешивании был пропущен избыток сухого перфторизобутилена. Смесь оставляли стоять при комнатной температуре в течение 2 дней. Затем содержимое реакционной колбы выливали в смесь разбавленной соляной кислоты и льда. Водный слой экстрагировали дибутиловым эфиром, эфирные вытяжки объединяли и высушивали над $CaCl_2$. Затем от дибутилового эфира отгоняли фракцию с т. кип. 55—135°. При дальнейшей ректификации этой фракции на колонке мощностью 18 теоретических тарелок было получено 15,3 *г* (56% от теорет.) 1-этилперфторизобутилена, т. кип. 73,5—74° (752 *мм*); n_D^{20} 1,3122; d_4^{20} 1,3548; найдено *MR* 30,08; $C_6H_5F_7$F. Вычислено *MR* 30,42. Найдено: С 34,36; Н 2,28%. $C_6H_5F_7$. Вычислено: С 34,30; Н 2,39%.

1-Изоамилперфторизобутилен. В раствор 0,2 *М* изоамилмагнийбромида (получен из 30,1 *г* i-$C_5H_{11}Br$ и 5,2 *г* Mg) в 150 *мл* абсолютного эфира при 0° и перемешивании было пропущено 40 *г* (0,2 *М*) сухого перфторизобутилена. После обычной обработки получено 27,8 *г* (55% от теорет.) 1-изоамилперфторизобутилена с т. кип. 57° (58 *мм*); n_D^{20} 1,3500; d_4^{20} 1,2017; найдено *MR* 45,15; $C_9H_{11}F_7$F. Вычисле-

но: *MR* 44,27. Найдено: С 43,34; Н 4,60%. $C_9H_{11}F_7$. Вычислено: С 42,86; Н 4,40.

Реакции 1-фенилперфторизобутилена. Имин гексафторизобутирофенона. В раствор 14,1 *г* (0,054 *M*) (II) в 200 *мл* абсолютного эфира пропускали при охлаждении до 0° ток сухого аммиака в течение 1 часа. Через сутки выпавший осадок NH_4F (2,45 *г*) отфильтровывали, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 10 *г* (72% от теорет.) имина гексафторизобутирофенона с т. кип. 74—75° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4600; слегка желтоватая жидкость, разлагающаяся при кратковременном хранении. Найдено: С 47,25; Н 2,76; F 44,67%. $C_{10}H_7F_6N$. Вычислено: С 47,07; Н 2,83; F 43,20%.

Гексафторизобутирофенон. 5,6 *г* (0,022 *M*) имина гексафторизобутирофенона смешивали с 20 *мл* концентрированной соляной кислоты. Происходило разогревание и выпадение осадка. Смесь кипятили 15 час. на водяной бане, затем экстрагировали эфиром, сушили и перегоняли. После отгонки эфира остаток перегонялся при 75—85° (11 *мм*). При охлаждении вещество закристаллизовалось. Получено 4,5 *г* (80% от теорет.) гексафторизобутирофенона с т. пл. 35—36,5 (из октана). Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом депрессии не обнаружила — т. пл. 34°.

Имин бензоилмалононитрила. 3,8 *г* (0,015 *M*) (II) встряхивали с избытком водного аммиака в течение 6 час. Образовавшиеся кристаллы, отфильтровывали и высушивали. Получено 2,46 *г* (98% от теорет.) имина бензоилмалононитрила с т. пл. 180—181° (из ксилола). λ_{max} : 6,53; 6,33; 5,97; 4,48 μ. Найдено: С 70,90; Н 4,04; N 24,94%. $C_{10}H_7N_3$. Вычислено: С 71,00; Н 4,17; N 24,83%.

Это же соединение получено действием избытка водного аммиака на имин гексафторизобутирофенона.

Взаимодействие (II) с диэтиламином. Раствор 13 *г* (0,05 *M*) (II) в 30 *мл* абсолютного эфира прибавляли в течение 20 мин. при перемешивании к раствору 17 *г* диэтиламина в 100 *мл* эфира. После стояния в течение ночи реакционную массу отфильтровывали от осадка $(C_2H_5)_2$ NH · HF (3,9 *г* 84% от теорет., считая за замещение 1 атома фтора). Остаток перегоняли в вакууме. Получено 14,2 *г* вязкой слегка окрашенной жидкости с т. кип. 115—120° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4790; λ_{max} 5,41; 5,97 μ; т. пл. компонентов смеси, найденные термографически: —63—67° и —90—94°. Найдено: С 53,86; Н 4,60; F 37,86%. $C_{14}H_{15}F_6NO$. Вычислено: С 54,02; Н 4,86; F 36,62%.

7,6 *г* свежеперегнанного вещества нагревали с 15 *мл* концентрированной соляной кислоты на водяной бане. Смесь охлаждали и многократно экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой и сушили над $MgSO_4$. Эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Основная масса вещества перегналась при 95—100° (5 *мм*); при охлаждении дистиллат закристаллизовался. Перекристаллизацией при —30° получено 3,2 *г* β,β,β-трифторпропиофенона, т. пл. 37—37,5° (из н. октана). λ_{max} : 6,25; 5,85 μ. Найдено: С 57,41; Н 3,77; F 30,31%. $C_9H_7F_3O$. Вычислено: С 57,45; Н 3.75; F 30,29%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 190—191° (из спирта). Найдено: С 48,79; Н 2,98%. $C_{15}H_{11}N_4F_3O_4$. Вычислено: С 48,92; Н 3,01%.

Кристаллизацией остатка в колбе получено 0,8 *г* диэтиламида α-гидро-β-фенилперфторизомасляной кислоты с т. пл. 95,5—96° (из октана); λ_{max} 6,06 μ. Найдено: С 54,56; Н 5,53; 31,03; N 4,52%. $C_{14}H_{16}F_5ON$. Вычислено: С 54,36; Н 5,21; 30,72; N 4,52%.

Обработкой эфирного раствора 7,7 *г* $C_{14}H_{15}F_6N$ разбавленной соляной кислотой при 0° получено 3,24 *г* диэтиламида α-гидро-β-фенилперфторизомасляной кислоты с т. пл. 95°. Температура плавления смешанной пробы с полученным ранее образцом депресии не обна-

ружила — т. пл. 95,5°. Диэтиламид α-гидро-β-фенилперфторизомасляной кислоты устойчив при действии концентрированной соляной кислоты.

N-(γ-фенилперфторизобутенил)пиперидин. 17,3 *г* (0,067 *M*) (II) постепенно прибавляли к 15 *г* пиперидина в 50 *мл* абсолютного эфира. Для предотвращения бурной реакции смесь охлаждали снаружи ледяной водой. Через сутки реакционную массу обрабатывали смесью разбавленной соляной кислоты и льда. Эфирный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки высушивали над $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 17,2 *г* (80% от теорет.) N-(γ-фенилперфторизобутенил)пиперидина с т. пл. 79—81° (из октана). Найдено: C 55,85; H 4,65; F 35,60; N 4,32. $C_{15}H_{15}F_6N$. Вычислено: C 55,73; H 4,68; F 35,25; N 4,32%.

8 *г* (0,0248 *M*) N-(γ-фенилперфторизобутенил)пиперидина нагревали с 15 *мл* концентрированной соляной кислоты при 60—70° в течение 5 час. Происходило энергичное выделение CO_2. Реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром; эфирные вытяжки сушили над $MgSO_4$, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,7 *г* (58% от теорет.) β,β,β-трифторпропиофенона с т. пл. 36,5° (из октана). Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом депрессии не обнаружила, т. пл. 36°.

Взаимодействие (II) с этиламином. В раствор 12 *г* (0,0426 *M*) (II) в 150 *мл* абсолютного эфира при охлаждении до 0° было пропущено в течение получаса 5,75 *г* (0,1278 *M*) газообразного этиламина. Выпадал объемистый белый осадок $C_2H_5NH_2 \cdot HF$. Смесь оставляли на ночь. На следующий день осадок отфильтровывали, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 11 *г* фракции, кипящей в интервале 59—84° (10 *мм*). Гидролизом этой фракции при действии концентрированной соляной кислоты получена полукристаллическая смесь, дробной кристаллизацией которой получено 4,2 *г* (35% от теорет.) гексафторизобутирофенона с т. пл. 35—36° (из октана). Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом депрессии не обнаружила, т. пл. 35°. Из маточника при вымораживании получено масло, которое дало 2,4-динитрофенилгидразон β,β,β-трифторпропиофенона с т. пл. 190—191° (из спирта). Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом депрессии не обнаружила, т. пл. 190°.

Реакции 1-алкилперфторизобутиленов. Имин гексафторизобутилбутилкетона. В раствор 16,7 *г* (0,07 *M*) (III) в 140 *мл* абсолютного эфира при охлаждении до 0° в течение часа пропускали ток сухого аммиака. На следующий день осадок NH_4F отфильтровывали. После отгонки эфира от фильтрата остаток перегоняли в вакууме. Получено 10 *г* имина гексафторизобутилбутилкетона с т. кип. 64° (11 *мм*); n_D^{20} 1,3840; d_4^{20} 1,2770; найдено *MR* 43,05; $C_8H_{11}F_6NF$. Вычислено MR 42,93. Найдено: C 40.91; H 4,71; F 48,87%. $C_8H_{11}NF_6$. Вычислено: C 40,86; H 4,71; F 48,47%.

Бензоильное производное имеет т. пл. 106—107° (из водного спирта). Найдено: C 52,59; H 4,44; F 34,30%. $C_{15}H_{15}F_6NO$. Вычислено: C 53,10; H 4,45; F 33,60%.

Гексафторизобутилбутилкетон. 4,1 *г* (0,0174 *M*) имина гексафторизобутилбутилкетона гидролизовали при нагревании с 7 *мл* концентрированной соляной кислоты в течение 3 час. при 80°. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получено 3 *г* (72% от теорет.) гексафторизобутилбутилкетона с т. кип. 64—65° (52 *мм*); n_D^{20}1,3465; d_4^{20}1,2569; найдено *MR* 40,06; $C_8H_{10}F_6O$. Вычислено *MR* 39,99; λ_{max} 5,75 μ. Найдено: C 40,69; H 4,32; F 48,35%. $C_8H_{10}F_6O$. Вычислено: C 40,68; H 4,27; F 48,26%.

Имин валероилмалононитрила. 3,85 *г* (0,016 *M*) (III) обрабатывали избытком водного аммиака. Смесь встряхивали в тече-

ние суток. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали. Получено 1,83 *г* (75% от теорет.) имина валероилмалононитрила с т. пл. 110—110,5° (из бензола). λ_{max} : 6,49; 5,95; 4,44 μ. Вещество растворяется в 50%-ном KOH и выпадает в осадок при подкислении полученного раствора. Найдено: C 64,58; 47,48; N 28,35%. $C_8H_{11}N_3$. Вычислено: C 64,41; H 7,43; N 28,35%. Аналогично из соответствующих олефинов получены: имин пропионилмалононитрила, т. пл. 164—165° (из ксилола) выход 32%. Найдено: C 59,71; H 5,86%. $C_6H_7N_3$. Вычислено: C 59,49; H 5,82%; имин изокапроилмалононитрила, т. пл. 100—101° (из ксилола); λ_{max} : 6,45; 5,95; 4,48 μ; выход 54%. Найдено: C 66,59; H 8,04; N 25,96%. $C_9H_{13}N_3$. Вычислено: C 66,23; H 8,03; N 25,73%.

Взаимодействие (III) с диэтиламином. В приборе, защищенном от влаги и углекислоты воздуха, к раствору 19,3 *г* (0,08 *М*) (III) в 175 *мл* абсолютного эфира было прибавлено при перемешивании 22 *г* (0,32 *М*) диэтиламина, растворенного в 50 *мл* эфира. Смесь оставляли стоять на двое суток. Затем эфирный раствор отфильтровывали от осадка фторгидрата диэтиламина (6,97 *г*; 0,075 *М*). Эфир из фильтрата отгоняли, а остаток ректифицировали в вакууме. Получено 16 *г*. (68% от теорет.) 1-бутил-3-диэтиламиноперфторизобутилена с т. кип. 100—101° (6,5 *мм*); n_D^{20} 1,4294, вязкой жидкости, разлагающейся при непродолжительном хранении. Найдено: C 49,24; H 6,49%. $C_{12}H_{19}F_6N$. Вычислено: C 49,47; H 6,57%.

2,6 *г* (0,0093 *М*) свежеперегнанного амина смешивали с 10 *мл* разбавленной соляной кислоты в колбе с обратным холодильником. Наблюдалось разогревание. Смесь оставляли стоять при комнатной температуре на 3 дня, затем ее разбавляли 25 *мл* воды и экстрагировали эфиром (3×15 *мл*.). Эфирные вытяжки промывали водой и высушивали над $MgSO_4$. Эфир отгоняли, а остаток ректифицировали в вакууме. Получено 1,6 *г* (57% от теорет.) диэтиламида тетрафторизооктеновой кислоты с т. кип. 110° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4261; d_4^{20} 1,1298; λ_{max}: 5,99; 5,68 μ; найдено *MR* 61,28; $C_{12}H_{19}F_4NO$F. Вычислено: *MR* 61,62. Найдено: C 53,53; H 7,07; N 5,50%. $C_{12}H_{19}F_4NO$. Вычислено: C 53,52; H 7,11; N 5,19%.

Спектр ядерного магнитного резонанса F^{19} состоял из двух ярко выраженных резонансных пиков с соотношением амплитуд 3 : 1, причем большой пик находился в области поглощения CF_3-группы.

Взаимодействие (III) с пиперидином. 11,6 *г* (0,0487 *М*) (III) растворяли в 40 *мл* эфира. К полученному раствору было прибавлено 25 *г* (0,22 *М*) пиперидина, растворенных в 20 *мл* эфира. Через несколько минут начиналась экзотермическая реакция, течение которой регулировалось внешним охлаждением. На следующий день выпавший осадок фторгидрата пиперидина отфильтровывали (3,15 *г*; 0,3 *М*), а эфир и основную часть избыточного пиперидина отгоняли в вакууме. Вязкий остаток обрабатывали избыточным количеством разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. После стояния в течение ночи образовавшиеся кристаллы отфильтровывали. Получено 10,3 *г* (75% от теорет.) пиперидида тетрафторизооктеновой кислоты с т. пл. 64,5—65° (из водного спирта); λ_{max}: 6,04; 5,80 μ. Найдено: C 56,32; H 6,92; N 5,06; F 27,38%. $C_{13}H_{19}F_4NO$. Вычислено: C 55,50; H 6,81; N 4,98; F 27,02%.

Аналогично вышеописанному из соответствующих олефинов были получены следующие соединения: пиперидид тетрафторизогексеновой кислоты, т. пл. 88—88,5° (из водного спирта), λ_{max} 6,02; 5,80 μ; выход 64% от теорет. Найдено: C 52,13; H 5,90; F 30,38; N 5,88%. $C_{11}H_{15}F_4NO$. Вычислено: C 52,17; H 5,97; F 30,01; N 5,53%. Пиперидид тетрафторизононеновой кислоты, т. пл. 75—76° (из водного спирта); λ_{max} 6,02; 5,80 μ; выход 69% от теорет. Найдено: C 56, 97; H 7,14; F 25,77; 4,74%. $C_{14}H_{21}F_4NO$. Вычислено: C 56, 97; H 7,17; F 25,73; 4,74%.

Взаимодействие (III) с этиламином. В раствор 11,5 *г* (0,25 *М*) этиламина в 150 *мл* абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении до 0° в течение получаса прибавляли раствор 12,1 *г* (0,051 *М*) (III) в 20 *мл* абсолютного эфира. Смесь оставляли стоять на 3 дня. Выделившийся осадок фторгидрата этиламина отфильтровывали, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,5 *г* (26% от теорет.) этилимина гексафторизобутилбутилкетона, который после вторичной перегонки обладал следующими константами: т. кип. 49—50° (9 *мм*); n_4^{20} 1,3715; d_4^{20} 1,1626; найдено *MR* 51,40; $C_{10}H_{15}F_6N$F . Вычислено *MR* 52,34. Найдено: С 45,68; Н 5,92; F 43,85%. $C_{10}H_{15}F_6N$. Вычислено: С 45,62; Н 5,74; F 49,31%.

Остаток в кубе представлял собой густую массу соломенно-желтого цвета с пиридиноподобным запахом. Гидролизом ее при действии концентрированной соляной кислоты получено 1,2 *г* этиламида валероил-(α-трифторметил)пропионовой кислоты, т. пл. 95—97° (из н.октана); λ_{max} : 5,75; 6,02; 6,41 μ. Найдено: С 49,90; Н 6,69; F 23,86; N 5,89%. $C_{10}H_{16}F_3NO_2$. Вычислено: С 50,20; Н 6,74; F 23,82; N 5,85%.

Гидролиз этилимина гексафторизобутилбутилкетона. 4 *г* (0,01519 *М*) этилимина гексафторизобутилбутилкетона нагревали с 5 *мл* концентрированной соляной кислоты при 60° в течение получаса. Затем смесь разбавляли водой, многократно экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушивали над $MgSO_4$. Эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,4 *г* (67% от теорет.) гексафторизобутилбутилкетона с т. кип. 62—64° (52 *мм*); n_D^{20} 1,3470. Спектр поглощения образца в инфракрасной области полностью совпадал со спектром заведомого гексафторизобутилбутилкетона.

Взаимодействие перфторизобутенилэтилового эфира с аммиаком. Иминоэфир моногидроперфторизомасляной кислоты. В раствор 24,6 *г* (0,109 *М*) перфторизобутенилэтилового эфира в 200 *мл* абсолютного эфира при охлаждении до 0° пропускали ток сухого аммиака в течение 1 часа. Смесь оставляли стоять на 1 час, затем осадок NH_4F отфильтровывали, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 13,3 *г* (55% от теорет.) этилового эфира иминогексафторизомасляной кислоты. После вторичной перегонки вещество обладало следующими константами: т. кип. 48° (111 *мм*); n_D^{20} 1,3348; d_4^{20} 1,3383; λ_{max} 5,97 μ; найдено *MR* 34,45; $C_6H_7F_6NO$. Вычислено *MR* 35,05. Найдено: С 32,01; Н 2,93; F 51,66%. $C_6H_7F_6NO$. Вычислено С 32,29; Н 3,16; F 51,09%.

Гидролиз иминоэфира при действии концентрированной соляной кислоты приводит к амиду моногидроперфторизомасляной кислоты, т. пл. 155—156° (из водного спирта). Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом депрессии не обнаружила, т. пл. 155—156°. Действие водного аммиака на иминоэфир приводит с количественным выходом к этиловому эфиру иминодициануксусной кислоты: т. пл. 215—223° (с разложением, из воды); λ_{max}: 4,54; 6,02; 6,41 μ. Литературные данные [6]: т. пл. 219—220°. Найдено: С 52,19; Н 5,14; N 30,65%. $C_6H_7N_3O$. Вычислено: С 52,55; Н 5,03; N 30,64%.

Это же соединение получено при действии концентрированного аммиака на этилперфторизобутениловый эфир; т. пл. 217—220° (из воды). Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом депрессии не обнаружила, т. пл. 215—217°.

ВЫВОДЫ

1. Перфторизобутилены, содержащие в положении 1 алкоксильный, алкильный или арильный заместитель, реагируют с аминами и аммиаком по двум направлениям — в положение 1 или в положение 3 фтор-

олефина, причем направление атаки определяется как строением фторолефина, так и характером атакующего реагента.

2. Взаимодействие замещенных перфторизобутиленов с избытком водного аммиака приводит к полному элиминированию атомов фтора из молекулы и образованию производных динитрила малоновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман и Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1353.
2. P. Tarrant, D. Warner, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1624 (1954).
3. Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман и И. Л. Кнунянц, Докл. АН СССР **114**, № 2, 320 (1957).
4. A. Morse, P. Agscough, L. Leitch, Canad. J. of Chem. **33**, № 3, 453 (1955).
5. H. Schmidtmann, Ber. **29**, 1173 (1896).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

И. Л. КНУНЯНЦ, Б. Л. ДЯТКИН, Л. С. ГЕРМАН и Е. П. МОЧАЛИНА

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРХЛОРБУТЕНОВ СО СПИРТАМИ

Вопросы сопряжения связи углерод — галоид с углерод-углеродной двойной связью в олефинах к настоящему времени широко исследованы, причем найден ряд закономерностей, которые определяют зависимость реакционной способности от строения исходных соединений, характера действующих реагентов, среды и т. д. [1, 2]. Однако сведения об аналогичном σ, π-сопряжении в ряду полифторолефинов пока еще довольно ограничены. Так, было установлено, что хлор в перфтораллилхлориде $CF_2=CF-CF_2Cl$ легко замещается на J, CN, OCH_3, OC_6H_5, $N(C_2H_5)_2$ [3, 5]. Замещение хлора на йод легко происходит в соединениях типа $CF_2=CX-CF_2Cl$, однако в таких галогенидах, как $C_6H_5CF_2Cl$, $CFCl=CF-CF_2Cl$ и $CCl_2=CCl-CF_2Cl$, хлор не замещается на йод, что свидетельствует о S_N2'-механизме замены хлора в полифтораллилхлоридах [6, 7]. Этот же механизм был доказан для реакции замещения хлора на йод в аллильных системах типа $CF_2=CH-CFCl_2$ и $CF_2=CF-CFCl_2$ [8].

Нами исследовалось действие метилата и этилата натрия на линейные димеры 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтилена и трифторхлорэтилена. Первый из этих димеров имеет строение 1,2,3,4-тетрафтор-1,3,4,4-тетрахлорбутена-1 $CFCl=CF-CFClCFCl_2$ (I), доказанное Хасзельдином и Осборном путем окисления его в $CFCl_2CFClCOOH$ [9].

Что касается линейного димера трифторхлорэтилена, то надежного доказательства его строения в литературе нет; окисление его приводит только к $CF_2ClCOOH$, что согласуется со структурой 1,4-дихлорперфторбутена-2 $CF_2Cl-CF=CF-CF_2Cl$ (II); однако Миллером [10] ему приписано строение 3,4-дихлорперфторбутена-1 $CF_2=CF-CFClCF_2Cl$ (III) на том основании, что он легко дегалоидируется до $CF_2=CF-CF=CF_2$. Кроме того, при дегалоидировании 1,2,3,4-тетрахлорперфторбутана цинком в диоксане Миллер получил дихлорперфторбутен, который не давал перфторбутадиена при действии цинка. Этому соединению и было приписано строение (II). Это рассуждение вряд ли является достаточно убедительным, поскольку $CH_2=CH-CHClCH_2Cl$ и $CH_2Cl-CH=CH-CH_2Cl$ при дегалоидировании с одинаковой легкостью образуют $CH_2=CH-CH=CH_2$ [11], а структура предполагаемого вещества (II) ничем подтверждена не была. Все же можно было надеяться, что изучение реакций с нуклеофильными реагентами и сопоставление их с соответствующими реакциями (I) позволит решить вопрос о строении линейного димера трифторхлорэтилена.

При действии CH_3ONa и C_2H_5ONa на (I), в результате замещения двух атомов хлора и одного атома фтора, были получены триалкоксисоединения, которые, как оказалось, представляют собой ортоэфиры: они превращаются в сложные эфиры при действии P_2O_5 или концентрированной H_2SO_4. Можно было предположить две схемы реакции:

$$CFCl{=}CF{-}CFCl{-}CFCl_2 \xrightarrow{3\,RONa} \underset{(IV)}{CFCl{=}CF{-}CFCl{-}C(OR)_3} \qquad (1)$$

$$CFCl{=}CF{-}CFCl{-}CFCl_2 \xrightarrow{RONa} \underset{(V)}{[CFCl_2{-}CF{=}CF{-}CFClOR]} \xrightarrow{2RONa} CFCl_2{-}CF{=}CF{-}C(OR)_3 \qquad (2)$$

Сравнение инфракрасного спектра исходного (I) со спектром вещества, полученного из него при действии C_2H_5ONa, показало, что максимум частоты поглощения двойной связи в этих соединениях различен: для (I) он равен 1700, а для ортоэфира — 1750 *см*$^{-1}$. Очевидно, что максимумы частот поглощения двойной связи в (I) и соединении типа (IV) были бы одинаковыми. Таким образом, из спектральных данных следовало, что имеет место реакция по схеме (2), приводящая к 1,1,1,-триалкокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутенам-2 (V), обработка которых P_2O_5 или H_2SO_4 дает эфиры γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты (VI).

$$CFCl_2{-}CF{=}CF{-}C(OR)_3 \rightarrow \underset{(VI)}{CFCl_2{-}CF{=}CF{-}COOR}$$

Строение полученных ортоэфиров и сложных эфиров было окончательно доказано путем окисления их перманганатом калия, причем была выделена фтордихлоруксусная кислота. Таким образом, взаимодействие (I) с алкоголятами сопровождается аллильной перегруппировкой и происходит, по-видимому, по механизму S_N2'.

При действии алкоголятов на линейный димер трифторхлорэтилена были получены продукты замещения одного из атомов хлора на алкоксигруппу. Инфракрасные спектры этих соединений обнаружили интенсивные максимумы поглощения ~1800 *см*$^{-1}$, что характерно для группы $-CF{=}CF_2$ [12]. Это обстоятельство наводило на мысль, что данные вещества представляют собой 3-алкокси-4-хлорперфторбутены-1 $CF_2{=}CF-CF(OR)-CF_2Cl$. Действительно, при бромировании образуются соответствующие дибромиды — 3-алкокси-4-хлор-1,2-дибромперфторбутаны $CF_2BrCFBrCF(OR)CF_2Cl$. Гидролизом 3-этокси-4-хлор-1,2-дибромперфторбутана (VII) концентрированной H_2SO_4 был получен 4-хлор-1,2-дибромперфторбутанон-3 (VIII):

$$\underset{(VII)}{CF_2BrCFBrCF(OC_2H_5)CF_2Cl} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{(VIII)}{CF_2BrCFBrC(=O)CF_2Cl}$$

$$CF_2BrCFBr{-}C(=O){-}CF_2Cl \xrightarrow{RNH_2} H^+ + [CF_2BrCFBr{-}C(O^{\ominus})(NHR)CF_2Cl] \rightarrow \underset{(IX)}{[Br{-}CF_2{-}\overset{\ominus}{C}FBr]} + CF_2ClCONHR \rightarrow Br^{\ominus} + CF_2{=}CFBr$$

1) R=H; 2) $R=C_6H_5$

Строение (VIII) было подтверждено его реакциями с аммиаком и анилином. При этом образуются соответствующий амид дифторхлоруксусной кислоты, NH_4Br (или бромгидрат анилина) и наблюдается выделение газа (по-видимому, $CF_2{=}CFBr$).

Этот распад аналогичен расщеплению полигалоидацетонов при действии аминов на галоформ и амид кислоты [13], однако здесь, вследствие наличия атомов брома в β-положении к отрицательному заряду промежуточного аниона (IX), стабилизация последнего происходит не присоединением H^+, а элиминированием Br^-. С другой стороны, элиминирование β-галоида сходно с процессом разложения щелочных солей β-галоидокислот, приводящим к образованию олефинов. Таким путем получаются, в частности, перфторолефины из солей перфторкарбоновых кислот [14]:

$$CF_3-CF_2-COO^{\ominus} \xrightarrow{-CO_2} F-CF_2-CF_2^{\ominus} \xrightarrow{-F^-} CF_2=CF_2$$

Действие концентрированной H_2SO_4 на 3-этокси-4-хлорперфторбутен-1 (X) дает 1,1,3-трифтор-1-хлорпропанон (XI):

$$\underset{(X)}{CF_2Cl-CF(OC_2H_5)-CF=CF_2} \rightarrow [CF_2Cl-\underset{\|}{\overset{}{C}}(=O)-CF=CF_2] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow [CF_2Cl-C(=O)-CFH-CF_2OH] \xrightarrow{H_2O} [CF_2Cl-C(=O)-CFHCOOH] \rightarrow \underset{(XI)}{CF_2Cl-C(=O)-CFH_2}$$

Таким образом, если принять для линейного димера трифторхлорэтилена строение (III), то следует считать, что при действии алкоголятов происходит нормальное замещение хлора в аллильном положении на алкоксигруппу:

$$\underset{(III)}{CF_2=CF-CFCl-CF_2Cl} \longrightarrow CF_2=CF-CF(OR)-CF_2Cl$$

Казалось странным столь резкое различие близких по строению $CFCl=CF-CFCl-CFCl_2$ и $CF_2=CF-CFCl-CF_2Cl$, тем более, что теоретически реакция аномального замещения должна была бы легче происходить во втором случае. Гораздо более логичным было предположить, что 3-алкокси-4-хлорперфторбутены-1 образуются из (II) по реакции S_N2':

$$\underset{(II)}{CF_2Cl-CF=CF-CF_2-Cl} \longrightarrow CF_2Cl-CF(OR)-CF=CF_2$$

Нами был исследован инфракрасный спектр линейного димера трифторхлорэтилена. Оказалось, что в этом спектре присутствуют максимумы ~1700 и 1780 *см*$^{-1}$ (соответственно группам $-CF=CF-$ и $-CF=$ $=CF_2$) [12] причем первый из них имеет несколько большую интенсивность. Учитывая, что обычно интенсивность линий, соответствующих поглощению центральных двойных связей, меньше вследствие большей симметрии молекул и что (III), синтезированный Таррантом и Лиликвистом [15] по схеме:

$$CF_2Cl-CFClJ \xrightarrow{CHF=CF_2} CF_2Cl-CFCl-CFH-CF_2J \xrightarrow{-HJ} CF_2Cl-CFCl-CF=CF_2$$

имеет лишь один пик поглощения при 1780 $см^{-1}$, можно с большой долей вероятности принять, что линейный димер трифторхлорэтилена представляет собой смесь (III) и (II) с преобладанием последнего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,1,-Триметокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутен-2. Раствор метилата натрия в метаноле, приготовленный из 7 *г* (0,3 *г-ат*) натрия и 75 *мл* абсолютного метанола, при охлаждении льдом и перемешивании прибавлен по каплям к 26,6 *г* (0,1 *М*) (I) в течение 1,5 часа. Смесь оставлена на ночь, затем нагрета в течение 0,5 часа на водяной бане до ~70°, после чего вылита в воду. Масло извлечено эфиром, экстракт тщательно промыт водой и высушен хлористым кальцием. Остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме: т. кип. 69,5—72,5° (8 *мм*); выход 20,7 *г* (77% от теорет.). После повторной перегонки т. кип. 56,0° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4182; d_4^{20} 1,4117; найдено *MR* 48,05; вычислено для $C_7H_9F_3Cl_2O_3F$ *MR* 49,14. Найдено: С 31,02; Н 3,27%. $C_7H_9F_3Cl_2O_3$. Вычислено: С 31,24; Н 3,37%.

1,1,1-Триэтокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутен-2. Получен аналогично из 26,6 *г* (I), 7,5 *г* натрия и 120 *мл* абсолютного этанола. Выход 24,5 *г* (78,6% от теорет.); т. кип. 73—75° (3 *мм*); после повторной перегонки т. кип. 67,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4230; d_4^{20} 1,2607; найдено *MR* 62,84; вычислено для $C_{10}H_{15}F_3Cl_2O_3F$ *MR* 63,00. Найдено: F 18,40; Cl 22,91%. $C_{10}H_{15}F_3Cl_2O$. Вычислено: F 18,32; Cl 22,79%.

Метиловый эфир γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты. 10,5 *г* 1,1,1-триметокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутена-2 обработаны 4 *мл* концентрированной H_2SO_4. По окончании бурной реакции смесь оставлена на ночь, затем разложена водой. Масло извлечено эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен хлористым кальцием. Остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 6,9 *г* (76% от теорет.) метилового эфира γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты с т. кип. 52—55° (8 *мм*). В результате повторной перегонки получено вещество с т. кип. 49,5—50,5° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4273; d_4^{20} 1,5233; найдено *MR* 37,53; вычислено для $C_5H_3F_3Cl_2O_2F$ *MR* 36,63. Найдено: С 27,12; Н 1,57; F 25,28%. $C_5H_3F_3Cl_2O$. Вычислено: С 26,93; Н 1,40; F 25,56%.

Амид γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты. Получен с 76%-ным выходом путем обработки метилового эфира кислоты водно-спиртовым раствором аммиака; т. пл. 102—103° (из воды). Найдено: С 23,24; Н 1,00; N 6,55%. $C_4H_2F_3Cl_2NO$. Вычислено: С 23,09; Н 0,97; N 6,73%.

Этиловый эфир γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты. К 6,5 *г* 1,1,1-триэтокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутена-2 добавлено 4 *г* P_2O_5. После окончания реакции вещество отогнано в вакууме. Получено 4,2 *г* (85% от теорет.) этилового эфира γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты с т. кип. 49—51° (3,5 *мм*). После повторной перегонки т. кип. 47,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4299; d_4^{20} 1,4421; найдено *MR* 42,35; вычислено для $C_6H_5F_3Cl_2O_2F$ *MR* 41,25. Найдено: С 30,23; Н 2,28; F 23,27; Cl 29,42%. $C_6H_5F_3Cl_2O_2$. Вычислено: С 30,40; Н 2,13; F 24,05; Cl 29,92%.

Окисление 1,1,1-триэтокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутена-2. К раствору 50 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды, при комнатной температуре и перемешивании, добавлено по каплям 7 *г* 1,1,1-триэтокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутена-2. По окончании прибавления перемешивание продолжено несколько часов при комнатной температуре и 1 час при 50°. Весь процесс окисления проведен при пропускании в реакционную смесь интенсивного тока CO_2. Затем смесь обработана SO_2, профильтрована, фильтрат непрерывно экстрагирован эфиром в течение нескольких часов. В результате разгонки экстракта получена кислота (1,2 *г*) с т. кип. 50—55% (11 *мм*), обычным путем превращения в амид, имевший т. пл.

127,5—128,5° (из октана). Литературные данные [16]: т. пл. 126,5°. Найдено: C 16,19; H 1,31; F 13,15; N 9,70%. $C_2H_2FCl_2NO$. Вычислено: C 16,45; H 1,38; F 13,02; N 9,60%.

Окисление этилового эфира γ,γ-дихлорперфторкротоновой кислоты. Окисление проведено аналогично предыдущему опыту. Из 13 *г* эфира получено 3 *г* фтордихлоруксусной кислоты. Амид, т. пл. 127,5—128,5°, не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с образцом, полученным в предыдущем опыте.

3-Метокси-4-хлорперфторбутен-1. К 37 *г* (0,16 *М*) линейного димера трифторхлорэтилена, при охлаждении льдом и перемешивании, в течение 6,5 час. прибавлен по каплям раствор метилата натрия в метаноле, приготовленный из 1,85 *г* (0,08 *г-ат*) натрия и 25 *мл* абсолютного метанола. По окончании прибавления перемешивание продолжено еще 1,5 часа при комнатной температуре, затем реакционная смесь разложена водой, масло отделено, промыто водой и высушено хлористым кальцием. В результате разгонки получено 19,0 *г* исходного олефина и 9,4 *г* (51,4% от теорет.) 3-метокси-4-хлорперфторбутена-1 с т. кип. 90—95° (739 *мм*). После повторной перегонки получено вещество с т. кип. 47—48° (148 *мм*); n_D^{20} 1,3434; d_4^{20} 1,5114; найдено *MR* 32,01; вычислено для $C_5H_3F_6ClO$ *MR* 32,17. Найдено: C 26,78; H 1,37; F 48,90%. $C_5H_3F_6ClO$. Вычислено: C 26,27; H 1,32; F 49,88%.

3-Этокси-4-хлорперфторбутен-1 получен аналогично из 29 *г* (0,125 *М*) димера, 1,73 *г* (0,075 *г-ат*) натрия и 30 *мл* абсолютного этанола. Выделено 9,0 *г* исходного олефина и 9,8 *г* (54% от теорет.) 3-этокси-4-хлорперфторбутена-1 с т. кип. 63—67° (149 *мм*). После повторной перегонки т. кип. 60—61° (148 *мм*); n_D^{20} 1,3462; d_4^{20} 1,4252; найдено *MR* 36,26; вычисленно для $C_6H_5F_6ClO$ *MR* 36,79. Найдено %: C 29,66; H 2,04; F 47,18; Cl 14,63%. $C_6H_5F_6ClO$. Вычислено: C 29,71; H 2,08; F 47,00; Cl 14,62%.

3-Метокси-4-хлор-1,2-дибромперфторбутан. При комнатной температуре к 7,5 *г* 3-метокси-4-хлорперфторбутена-1 добавлен избыток сухого брома. Смесь оставлена на сутки, после чего обработана раствором $NaHSO_3$, промыта водой, высушена хлористым кальцием и перегнана в вакууме. Выход 3-метокси-4-хлор-1,2-дибромперфторбутана 9,5 *г* (74,5% от теорет.), т. кип. 70—73° (18 *мм*). Вещество перегнано повторно: т. кип. 73—74° (19 *мм*); n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 2,0983; найдено *MR* 47,23; вычислено для $C_5H_3F_6Br_2ClO$ *MR* 48,17. Найдено: C 14,90; H 0,72%. $C_5H_3F_6Br_2ClO$. Вычислено: C 15,46; H 0,78%.

3-Этокси-4-хлор-1,2-дибромперфторбутан получен аналогично из 12,4 *г* 3-этокси-4-хлорперфторбутена-1. Выход 14,5 *г* (70,4% от теорет.), т. кип. 74—76° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4195; d_4^{20} 1,9656; найдено *MR* 51,76; вычислено для $C_6H_5F_6Br_2ClO$ *MR* 52,79. Найдено: C 17,67; H 1,20; F 27,73%. $C_6H_5F_6Br_2ClO$. Вычислено: C 17,91; H 1,25; F 28,33%.

4-Хлор-1,2-дибромперфторбутанон-3. 15 *г* 3-этокси-4-хлор-1,2-дибромперфторбутана и 5 *мл* концентрированной H_2SO_4 перемешивались при 110—115° в течение 6 час. По охлаждении реакционная смесь экстрагирована сухим хлористым метиленом; остаток после отгонки хлористого метилена перегнан в вакууме. Получено 8,0 *г* (56,7% от теорет.) 4-хлор-1,2-дибромперфторбутанона-3 с т. кип. 55—57° (43 *мм*). После повторной перегонки т. кип. 56,5—57° (45 *мм*); n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 2,1120; найдено *MR* 42,01; вычислено для $C_4F_5Br_2ClO$ *MR* 41,78. Найдено: C 13,82; F 26,30%. $C_4F_5Br_2ClO$. Вычислено: C 13,56; F 26,81%.

Амид дифторхлоруксусной кислоты. В раствор небольшого количества 4-хлор-1,2-дибромперфторбутанона-3 в абсолютном эфире пропущен ток сухого аммиака. Затем бромистый аммоний отфильтрован, эфир испарен, остаток перекристаллизован из октана. Получен амид дифтор-

хлоруксусной кислоты с т. пл. 80—81°. Проба смешения с заведомым образцом (т. пл. 80—81°) не обнаружила депрессии температуры плавления. Литературные данные [17]: т. пл. 78,5°.

Анилид дифторхлоруксусной кислоты. Небольшое количество кетона в эфирном растворе обработано избытком анилина. По окончании реакции, сопровождавшейся выделением газа (предположительно $CF_2=$ $=CFBr$), осадок бромгидрата анилина отфильтрован, а фильтрат промыт разбавленной соляной кислотой. Остаток после отгонки эфира перекристаллизован из октана; т. пл. 72—73°. Найдено: C 47,02; H 3,06; F 18,39; N 6,94%. $C_8H_6F_2ClNO$. Вычислено: C 46,73; H 2,94; F 18,48; N 6,81%.

1,1,3-Трифтор-1-хлорпропанон-2. 17,0 *г* 3-этокси-4-хлорперфторбутена-1 и 5 *мл* концентрированной H_2SO_4 перемешивались при комнатной температуре. Вскоре началась бурная экзотермическая реакция, сопровождавшаяся интенсивным выделением фтористого водорода. Спустя сутки из реакционной смеси отогнано 8 *г* 1,1,3-трифтор-1-хлорпропанона-2 (температура при отгонке в парах 70—80°). Повторной перегонкой выделено вещество с т. кип. 41,5—43° (165 *мм*); n_D^{20} 1,3510; d_4^{20} 1,4988; найдено *MR* 21,09; вычислено для $C_3H_2F_3ClO$ *MR* 21,35. Найдено: C 24,16; H 1,23; F 38,08%. $C_3H_2F_3ClO$. Вычислено: C 24,59; H 1,38; F 38,90%. 2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 128—129,5° (из метанола). Найдено: N 17,35%. $C_9H_6F_3ClN_4O_4$. Вычислено: N 17,15%.

ВЫВОДЫ

1. Действие алкоголятов на 1,2,3,4-тетрафтор-1,3,4,4-тетрахлорбутен-1 приводит к 1,1,1-триалкокси-2,3,4-трифтор-4,4-дихлорбутенам-2.

2. При действии алкоголятов на линейный димер трифторхлорэтилена образуются 3-алкокси-4-хлорперфторбутены-1. Линейный димер трифторхлорэтилена представляет собой, по-видимому, смесь 3,4-дихлорперфторбутена-1 и 1,4-дихлорперфторбутена-2 с преобладанием последнего.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958
Дополнения внесены
31.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. de Wolfe, W. G. Young, Chem. Revs. **56**, 753 (1956).
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии **25**, 665 (1956).
3. W. T. Miller, пат. США 2671799; Chem. Abstrs. **49**, 4007 (1955).
4. Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман и И. Л. Кнунянц, Докл. АН СССР **114**, 320 (1957).
5. И. Л. Кнунянц и Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 648.
6. W. T. Miller, A. H. Feinberg, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4164 (1957).
7. A. H. Feinberg, W. T. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4170 (1957).
8. J. Fried, Diss. Abstrs. **16**, 236 (1956).
9. R. N. Haszeldine, J. E. Osborn, J. Chem. Soc. **1955**, 3380.
10. W. T. Miller, Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluoro compounds, N. Y., 1951, стр 67.
11. J. E. Muskat, H. E. Northrup, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4043 (1930).
12. Фтор и его соединения, И. Л. М., 1956, т. 2, стр. 431.
13. C. Cloez. Ann. chim. et phys. (6), **9**, 145, (1886).
14. J. D. La Zerte и др., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4525 (1953).
15. P. Tarrant, M. R. Lilyquist, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3640 (1955).
16. F. Swarts, Bull. acad. roy Belg. (3), **24**, 274 (1892).
17. F. Swarts, Chem. Zbl. **1906**, I, 1237; **1907**, II, 581.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1960, № 2

Д. Н. АНДРЕЕВ

КОНДЕНСАЦИЯ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА В ТИХИХ РАЗРЯДАХ

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что под действием тихих разрядов метилтрихлорсилан образует смесь линейных полиметилсиланхлоридов, содержащих в основной цепи чередующиеся атомы кремния и углерода. В частности, были выделены метилпентахлордисилметан, метилпентахлордисилэтан и изомерные полиметилсиланхлориды состава $C_3H_7Cl_3Si_3$ и $C_4H_9Cl_7Si_3$, содержащие в основной цепи группировки

$$\equiv Si-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-Si\equiv$$

и

$$\equiv Si-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-Si\equiv$$

Продолжая начатые исследования по конденсации различных кремнеорганических соединений в тихих разрядах, нами была осуществлена конденсация диметилдихлорсилана и исследован состав образовавшихся соединений. Полученные результаты изложены в настоящем сообщении.

Опыты конденсации $(CH_3)_2SiCl_2$ проводились на описанной ранее установке и в тех же условиях [2]. Исходя из 1290 *г* диметилдихлорсилана, было получено 1050 *г* конденсата, из которого в результате фракционирования выделено 305 *г* продуктов конденсации с т. кип. $>100°$, что составляет выход $\sim 70\%$ на прореагировавший или 29—30% на исходный диметилдихлорсилан. Для установления состава и строения образовавшихся полиметилсиланхлоридов конденсат был подвергнут фракционированию и выделенные соединения исследованы. Для подтверждения строения выделенных полиметилсиланхлоридов они переводились в кремнеуглеводороды действием CH_3MgBr.

Основными продуктами конденсации диметилдихлорсилана, как это видно из схемы, являются соединения, образовавшиеся в результате

$(CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow CH\equiv CH,\ HCl$

(I) $(CH_3)_2ClSi-CH_2-SiCl_2CH_3 \leftarrow (CH_3)_2SiCl_2$

$\downarrow CH_3MgBr$

(II) $(CH_3)_3Si-CH_2-Si(CH_3)_3$

$(CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow$ $(CH_3)_2ClSi-CH_2-CH_2-SiCl_2CH_3$ (IV); $CH_3Cl_2Si-CH_2-CH_2-SiCl_2CH_3$ (III)

$\downarrow CH_3MgBr$

$(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$ (V)

$(CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow C_6H_{15}Cl_5Si_3$

$\downarrow$

(VII) $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-Si(CH_3)_3$

$(CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow [CH_3Cl_2Si]_2CHSiCl(CH_3)_2$ (VIII)

$\downarrow CH_3MgBr$

$[(CH_3)_3Si]_3CH$ (IX)

конденсации двух и трех молекул $(CH_3)_2SiCl_2$, а также HCl. Кроме того, было отмечено образование небольших количеств ацетилена. Все полученные полиметилсиланхлориды обладали линейной структурой, содержали в основной цепи чередующиеся атомы кремния и углерода и, таким образом, относились к соединениям того же типа, что и полиметилсиланхлориды, полученные ранее конденсацией CH_3SiCl_3. Выделенный 2-метил-2,4,4-трихлор-2,4-дисилапентан (I) имел константы, близкие к соединению, описанному ранее Кларком [3], и при действии CH_3MgBr дал 2,2,4,4-тетраметил-2,4-дисилапентан (II).

При метилировании фракций с т. кип. 87—88° и 88—91° (9 *мм*) был получен 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дисилагексан (V), что свидетельствовало о присутствии в этих фракциях полиметилсиланхлоридов, содержащих в основной цепи между атомами кремния углеводородный мостик $—CH_2—CH_2—$. Сопоставление констант этих фракций с литературными данными показало, что в них, по-видимому, содержится смесь 2,2,5,5-тетрахлор-2,5-дисилагексана (III) и 2-метил-2,5,5-трихлор-2,5-дисилагексана (IV). Удельные веса и коэффициенты преломления выделенных фракций оказались ниже, чем у чистого (III), описанного Шостаковским и Кочкиным [4], но выше, чем у соединений состава $C_5H_{13}Cl_3Si_2$, например 1-триметилсилил-2-трихлорсилилэтана [5]. На содержание смеси (III) и (IV) указывали и данные анализов.

Образование (III) можно легко объяснить рекомбинацией двух радикалов $CH_3Cl_2Si\dot{C}H_2$. Что касается (IV), то это соединение, вероятнее всего, получилось в результате метилирования (III) свободными радикалами CH_3. Возможность протекания подобного рода реакций алкилирования и арилирования под действием таких разрядов была нами ранее показана на примерах образования метилпентахлордисилилэтана из CH_3SiCl_3 [1, 2] и фенил- и циклогексилтрихлорсиланов из $SiCl_4$ и бензола и циклогексана [6].

При метилировании полиметилсиланхлоридов, содержащих 3 атома кремния, было получено два кремнеуглеводорода: 2,2,5,5,7,7-гексаметил-2,5,7-трисилаоктан (VII) и трис-(триметилсилил)метан (IX). Для полиметилсиланхлоридов состава $C_6H_{15}Cl_5Si_3$ (VI), содержащих в основной цепи группировку $\equiv Si—CH_2—CH_2—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—CH_2—Si\equiv$, возможно 9 изомеров, отличающихся различным расположением 5 атомов хлора и 3 метильных групп в боковых цепях. Наиболее вероятно, что (VI) представляет собой смесь двух изомеров: 5-метил-2,2,5,7,7-пентахлор-2,5,7-трисилаоктана и 7-метил-2,2,5,5,7-пентахлор-2,5,7-трисилаоктана, которые легко могли образоваться в результате цепных процессов из (III) и (IV). Присутствие остальных изомеров, содержащих группировки $(CH_3)_3Si—$, $Cl_3Si—$, $—CH_2—Si(CH_3)_2CH_2—$ и др., менее вероятно, так как для их образования необходимо допустить протекание различных вторичных реакций, например изомеризации и т. д.

Полиметилсиланхлориды состава $C_5H_{13}Cl_5Si_3$ (VIII) могут обладать двумя следующими структурами основной цепи:

$$\text{а)}\ \equiv Si—CH_2—CH_2—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—Si\equiv \ \text{и б)}\ \equiv Si—\underset{\underset{Si\equiv}{|}}{CH}—Si\equiv .$$

Присутствие соединений, содержащих в основной цепи группировку $\equiv Si—CH_2—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—CH_2—Si\equiv$, исключается, так как полученный в результате метилирования (VIII) кремнеуглеводород (IX) по своим константам заметно отличался от описанного в литературе 2,2,4,4,6,6-гексаметил-2,4,6-трисилагептана [7].

Сопоставление молекулярных рефракций, приведенных в таблице,

позволяет сделать вывод, что соединения (VIII) и (IX) должны иметь структуру (б).

Для полиметилсиланхлоридов, имеющих эту структуру, возможно три изомера:

1) $(CH_3)_3Si-CH(SiCl_3)-SiCl_2CH_3$; 2) $(CH_3)_2ClSi-CH(SiCl_3)-SiCl(CH_3)_2$;

3) $(CH_3)_2ClSi-CH(SiCl_2CH_3)_2$;

Присутствие первых двух изомеров мало вероятно, так как оба содержат радикалы — $SiCl_3$ (а первый из них содержит еще радикал $(CH_3)_3Si-$), отсутствующие в молекуле исходного диметилдихлорсилана. Для их образования требуется допустить протекание различных сложных вторичных реакций. Более вероятно, что (VIII) обладает последней структурой, отвечающей бис-(метилдихлорсилил) диметилхлорсилилметану. При метилировании он даст трис-(триметилсилил) метан (IX).

Таблица

	Полиметилсиланхлориды $C_5H_{13}Cl_5Si_3$	Кремнеуглеводороды $C_{10}H_{28}Si_3$
	MR_D	MR_D
Вычислено для соединений, обладающих:		
структурой а)	77,37	79,46
» б)	75,47	77,32
Найдено для (VIII)	75,54	—
» » (IX)	—	77,95

В недавно опубликованной работе Мюллера и Зейтца [8] было описано соединение, которому эти авторы приписали строение трис-(триметилсилил)метана. Однако константы этого соединения резко отличаются от констант, полученных нами для (IX). Соединение это было получено упомянутыми авторами действием CH_3MgBr на трис-(трихлорсилил)метан. Последнее соединение было выделено из конденсата, полученного пропусканием хлороформа при 300° над смесью металлич. Si и Cu. Исходя из удельного веса и коэффициента преломления, привлеченных в статье Мюллера и Зейтца, нами была вычислена молекулярная рефракция для получения ими соединения. Ниже(для сопоставления, приводим значение молекулярной рефракции, рассчитанной, по Варрику [9], для трис-(триметилсилил)метана и MR_D вычисленные по экспериментальным данным Мюллера и Зейтца и нашим:

Вычислено для трис(триметилсилил)метана	$MR_D = 77,32$
Найдено: по данным Мюллера и Зейтца	$MR_D = 76,63$
по нашим данным	$MR_D = 77,95$

Из сопоставления этих величин следует, что MR_D соединений, полученных Мюллером и Зейтцем и нами, отличаются от теоретически рассчитанной на одинаковые величины ($\pm 0,63$—69), что не дает возможности таким путем решить, какое из этих двух соединений действительно обладает структурой трис-(триметилсилил)метана. Этот вопрос может быть, видимо, разрешен получением трис-(триметилсилил)метана каким-нибудь синтетическим методом, гарантирующим получение соединения указанной структуры.

Идентифицированные нами полиметилсиланхлориды несомненно образовались за счет цепных процессов, протекавших при участии атомов водорода и различных свободных радикалов. Большое сходство типов и структур соединений, полученных в данных опытах и опытах конденсации CH_3SiCl_3 [1, 2], дает основание полагать, что механизм их образования в обоих случаях одинаков. Строение выделенных нами соединений свидетельствует о том, что основными реакциями конден-

сации метилхлорсиланов под действием тихих разрядов являются реакции образования: 1) новых связей С—С и 2) новых связей Si—С. Преобладание в конденсатах, полученных из CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_2SiCl_2$ соединений, содержащих два и три атома кремния, т. е. сравнительно низкомолекулярных соединений, свидетельствует о том, что цепной процесс конденсации сопровождался обрывом цепей, происходившим, по-видимому, главным образом за счет рекомбинации радикалов в объеме. Этим процессам рекомбинации способствовали условия проведения наших опытов: атмосферное давление в реакторе и малое расстояние между стенками реактора.

Первичным процессом следует считать разрыв в $(CH_3)_2SiCl_2$ связи $Si—CH_3$ с образованием свободных радикалов $ClCH_3\dot{S}i$ и $\dot{C}H_3$, которые и являются инициаторами цепных реакций:

$$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{e} Cl_2CH_3\dot{S}i + \dot{C}H_3$$

Образование идентифицированных нами соединений можно объяснить протеканием следующих цепных реакций:

$$2\dot{C}H_3 \rightarrow CH{\equiv}CH + 4\dot{H}$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + \dot{H} \rightarrow H_2 + CH_3Cl_2Si\dot{C}H_2$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + \dot{H} \rightarrow HCl + (CH_3)_2Cl\dot{S}i$$

$$2CH_3Cl_2Si\dot{C}H_2 + M \rightarrow M + CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}SiCl_2CH_3 \qquad (III)$$

$$CH_3Cl_2Si\dot{C}H_2 + (CH_3)_2Cl\dot{S}i + M \rightarrow M + (CH_3)_2ClSi{-}CH_2{-}SiCl_2CH_3 \qquad (I)$$

$$(III) + \dot{H} \rightarrow H_2 + CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}SiCl_2\dot{C}H_2$$

$$CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}SiCl_2\dot{C}H_2 + (CH_3)_2Cl\dot{S}i + M \rightarrow$$

$$\rightarrow M + CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{Si}}{-}CH_2{-}SiCl(CH_3)_2 \qquad (VI)$$

$$(III) + \dot{H} \rightarrow HCl + CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{S}iClCH_3$$

$$CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{S}iClCH_3 + \dot{C}H_2SiCl_2CH_3 + M \rightarrow$$

$$\rightarrow M + CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{Si}}{-}CH_2{-}SiCl_2CH_3 \qquad (VI)$$

$$CH_3Cl_2Si\dot{C}H_2 + Cl_2CH_3\dot{S}i + M \rightarrow M + CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}SiCl_2CH_3$$

$$CH_3Cl_2Si{-}CH_2{-}SiCl_2CH_3 + \dot{H} \rightarrow H_2 + CH_3Cl_2Si{-}\dot{C}H{-}SiCl_2CH_3$$

$$CH_3Cl_2Si{-}\dot{C}H{-}SiCl_2CH_3 + (CH_3)_2Cl\dot{S}i + M \rightarrow M + CH_3Cl_2Si{-}\underset{\underset{Si(CH_3)_2Cl}{|}}{CH}{-}SiCl_2CH_3, \qquad (VIII)$$

где M — означает третью частицу, воспринимающую избыточную энергию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация диметилдихлорсилана в тихих разрядах проводилась в условиях, аналогичных опытам с метилтрихлорсиланом [2, 3]. Разрядная трубка имела следующие основные размеры: внутренний диаметр наружного электрода 22 *мм*, наружный диаметр внутреннего электрода 12 *мм*, длина разрядной зоны 300 *мм*, объем реакционного (разрядного) пространства 80 *мл*. Ток высокого напряжения частотой 50 *пер/сек* получался от однофазного масляного трансформатора на 60 kV. Опыты проводились при 24,5 kV и 2,25 mA. Мощность разряда составляла 55 W, средняя удельная мощность — 0,68 W/*см*^{3} (измерения производились во вторичной цепи).

Для накопления продуктов конденсации было проведено 6 опытов в стандартных условиях: загрузка 215 *г* диметилдихлорсилана, длительность 60 час. В результате этих опытов, исходя из 1290 *г* диметилдихлорсилана, было получено 1050 *г* конденсата, окрашенного в желтый цвет, который был подвергнут фракционированию на колонке эффективностью в 10—12 теоретических тарелок. Выделено 305 *г* продуктов конденсации с т. кип. $>100°$, которые были подвергнуты повторным фракционированиям при атмосферном давлении, а высококипящие продукты — в вакууме. Все выделенные фракции представляют собой бесцветные, прозрачные жидкости, быстро разлагающиеся под влиянием влаги воздуха.

Исследование отдельных фракций конденсата

Фракция VIII с т. кип. 184 — 186°: n_D^{20} 1,4602; d_4^{20} 1,1421. Найдено: Si 25,30; Cl 46,73%. *MR* 53,18. $C_4H_{11}Cl_3Si_2$. Вычислено: Si 25,33; Cl 47,98%. *MR* 52,69. Литературные данные для 2-метил-2,4,4-трихлор-2,4-дисилапентана [3]: т. кип. 186°; d_{25} 1,160.

Таким образом, фракции VIII, а также VII, имеющие близкие константы (т. кип. 180—184°; n_D^{20} 1,4583; d_4^{20} 1,1309), представляют собой 2-метил-2,4,4-трихлор-2,4-дисилапентан (I). Выход 10%.

Фракция I′ с т. кип. 86—87° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4658; d_4^{20} 1,2142. Найдено: Si 22,47; Cl 48,9%. $C_4H_{10}Cl_4Si_2$. Вычислено: Si 21,92; Cl 55,38%. $C_5H_{13}Cl_3Si_2$. Вычислено: Si 23,83; Cl 45,13%. В этой фракции, а также в соседних II′ и III′ (т. кип. 87—88° и 88—91°; n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 1,2145—1,2178) содержится смесь 2-метил-2,5,5-трихлор-2,5-дисилагексана (IV) и 2,2,5,5-тетрахлор-2,5-дисилагексана (III). Выход 14%.

Фракция V′ с т. кип. 115—125 (9 *мм*); n_D^{20} 1,4832; d_4^{20} 1,2463. Найдено: Si 24,43; Cl 49,96%; *MR* 79,92. $C_6H_{15}Cl_5Si_3$. Вычислено: Si 24,18; Cl 50,84%, *MR* 80,10.

Эта фракция представляет собой, по-видимому, смесь двух изомеров состава $C_6H_{15}Cl_5Si_3$ (VI); 5-метил-2,2,5,7,7-пентахлор-2,5,7-трисилаоктана и 7-метил-2,2,5,5,7-пентахлор-2,5,7-трисилаоктана. Выход 5,6%.

Фракция VII′ с т. кип. 135—145° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4897; d_4^{20} 1,2803. Найдено: Si 24,81, Cl 53,35%; *MR* 75,54. $C_5H_{13}Cl_5Si_3$. Вычислено: Si 25,17; Cl 52,97%, *MR* 75,47. В этой фракции содержится бис-(метилдихлорсилил)-диметилхлорсилилметан (VIII). Выход 3,0%.

Исследование фракций VII—X с т. кип. 180—199°

Исходя из 24,3 *г* (1 *г-атом*) магния и бромистого метила в 400 *мл* абсолютного эфира был приготовлен гриньяровский реактив, к которому добавлен эфирный раствор 32 *г* объединенных VII—X фракций. Получено 20,4 *г*

продуктов метилирования, из которых фракционированием выделено 12 *г* вещества с т. кип. 132—134°; n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,7522; найдено *MR* 53,80; вычислено *MR* 53,73. Литературные данные для 2,2,4,4-тетраметил-2,4-дисилапентана [7]: т. кип. 134°; n_D^{20} 1,4172; d_4^{20} 0,7520; [10]: т. кип. 134°; n_D^{20} 1,4178; d_4^{20} 0,7516. Таким образом, выделенное вещество (II) является 2,2,4,4-тетраметил-2,5-дисилапентаном.

Исследование фракций V′—IX′ с т. кип. 115—180° (9 *мм*)

Исходя из 24,3 *г* (1 *г-атом*) магния и бромистого метила в 400 *мл* абсолютного эфира был приготовлен гриньяровский реактив, к которому добавлен эфирный раствор 42,2 *г* объединенных фракций I′—IV′. Получено 24 ,5 *г* продуктов метилирования, из которых фракционированием выделено 10,3 *г* вещества с т. кип. 151—153°; n_D^{20} 1,4200; d_2^{40} 0,7538; найдено *MR* 58,56; вычислено *MR* 58,36. Литературные данные для 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дисилагексана [II]: т. кип. 150—151°; n_D^{20} 1,4204; d_4^{20} 0,7536; [12]: т. кип. 150°; n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,7566. Таким образом, выделенное вещество (V) является 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дисилагексаном.

Исследование фракций I′ — IV′ с. т. кип. 86—115° (9 *мм*)

Исходя из 36,5 *г* (1,5 *г-атом*) магния и бромистого метила в 500 *мл* абсолютного эфира был приготовлен реактив Гриньяра, к которому добавлен эфирный раствор 40 *г* объединенных фракций V′—IX′. Получено 25,7 *г* продуктов метилирования, повторным фракционированием которых выделено два кремнеуглеводорода 1) и 2) в количестве 5,0 *г* и 4,1 *г* соответственно.

1) т. кип. 195—196°; n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 0,7892; найдено *MR* 77,95; вычислено *MR* 77,32. Найдено: Si 36, II; 36,38; C 51,49; 51,28; H 12,19; 12,36% $C_{10}H_{28}Si_3$. Вычислено: Si 36,22; C 51,64; H 12,18%.

2) т. кип. 214—218°; n_D^{20} 1,4482; d_4^{20} 0,8048; найдено *MR* 82,06; вычислено *MR* 81,95. Найдено: Si 33,79; 33,74; C 53,79; 53,86; H 12,39; 12,19%. $C_{11}H_{30}Si_3$. Вычислено: Si 34,16; C 53,57; H 12,26%.

Соединение (1) отвечает составу $C_{10}H_{28}Si_3$; его температура кипения и другие константы отличаются, однако, от констант 2,2,4,4,6,6-гексаметил-2,4,6-трисилагептана (т. кип. 206°; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,7987), описанного в литературе (7). По-видимому, это вещество представляет собой изомер указанного выше соединения, а именно, трис-(триметилсилил) метан (IX). Соединение (2) по составу и константам отвечает 2,2,5,5,7,7-гексаметил-2,5,7-трисилаоктану (VII) [т. кип. 87—92° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8051], описанному ранее в литературе (2).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена конденсация диметилдихлорсилана под действием тихих разрядов и исследован состав образовавшегося конденсата. Основными продуктами реакции являются полиметилсиланхлориды с чередующимися атомами кремния и углерода в основной цепи, образовавшиеся за счет конденсации двух и трех молекул $(CH_3)_2SiCl_2$. Выход продуктов конденсации составляет 68—70% на прореагировавший диметилдихлорсилан.

2. Доказано образование следующих соединений: 2-метил-2,4,4-трихлор-2,4-дисилапентана, смеси 2-метил-2,5,5-трихлор-2,5-дисилагексана и 2,2,5,5-тетрахлор-2,5-дисилагексана; смеси изомеров состава $C_6H_{15}Cl_5Si_3$ (предположительно, 5-метил-2,2,5,7,7-пентахлор-2,5,7-триси-

лаоктана и 7-метил-2,2,5,5,7-пентахлор-2,5,7-трисилаоктана) и бис-(метилдихлорсилил)диметилхлорсилилметана.

3. В результате выполненной работы доказано, что основными химическими процессами, протекающими под действием тихих разрядов, является создание новых связей Si—C и C—C, образующихся в результате цепных процессов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Андреев, Докл. АН СССР **100**, 697 (1955).
2. Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 818.
3. H. A. Clark, Англ. пат. 672825; Chem. Abstrs. **47**, 3869 (1953).
4. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1150.
5. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 44 (1955).
6. Д. Н. Андреев, Докл. АН СССР **100**, 263 (1955).
7. L. H. Sommer, F. A. Mitch, G. M. Goldberg, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2746 (1949).
8. R. Müller, G. Seitz, Chem. Ber. **91**, 22 (1958).
9. E. Warrick, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2455 (1946).
10. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев и Ф. Ф. Мачус, Докл. АН СССР **96**, 1003 (1954).
11. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин и А. А. Щербакова, Докл. АН СССР **86**, 559 (1952).
12. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и В. И. Бойков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 504.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

В. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Д. СНЕГОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

О НАПРАВЛЕННОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ И БРОМИРОВАНИЯ ФЕНИЛСИЛАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ SiF_3 и $Si(CH_3)_3$

Ориентирующее влияние силильных групп, связанных с бензольным ядром, было впервые отмечено в 1935 г. Киппингом и Куза [1], установившими при нитровании фенилэтилсиланов закономерное изменение орто-пара-ориентирующего эффекта группы X_3Si ($X=C_6H_5$, C_2H_5) на мета-ориентирующий эффект при постепенной замене менее электроотрицательных этильных радикалов на более электроотрицательные фенильные, т. е. при переходе от $(C_2H_5)_3Si-C_6H_5$ к $(C_6H_5)_3Si-C_6H_5$ [кривая 3 фиг. 1, n — число электроотрицательных атомов Cl, F или радикалов C_6H_5 в ориентирующей группе $R_{3-n}(X)_n\,Si$]. Как было показано нами [2—3], при хлорировании в ряду этилсиланфторидов и хлоридов, подобная замена этильных радикалов на фтор и хлор приводит к усилению β-направляющего эффекта фтор- и хлорсилильных групп (фиг. 1, кривые *2* и *5*).

Для того чтобы примерно оценить степень изменения ориентирующего эффекта этих же групп в случае хлорирования фенилалкилсиланфторидов и хлоридов нами были взяты крайние члены этих двух рядов,

$$(CH_3)_3SiC_6H_5 \rightarrow [(CH_3)_2(F)SiC_6H_5] \rightarrow [(CH_3)_2(F)_2SiC_6H_5] \rightarrow F_3SiC_6H_5 \quad (1)$$

$$(CH_3)_3SiC_6H_5 \rightarrow [(CH_3)_2(Cl)SiC_6H_5 \rightarrow (CH_3)_2(Cl)_2SiC_6H_5] \rightarrow Cl_3SiC_6H_5 \quad (2)$$

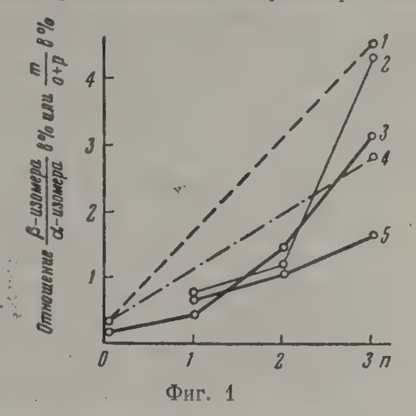
а именно $(CH_3)_3SiC_6H_5$, $F_3SiH_6H_5$ и $Cl_3SiC_6H_5$. Так как соотношение изомеров при хлорировании $Cl_3SiC_6H_5$ в присутствии порошкообразного железа было определено нами ранее ($o:m:p=24:74:2$) [4, 5], то в данной работе мы изучили хлорирование лишь $(CH_3)_3SiC_6H_5$ и $F_3SiC_6H_5$. Хлорирование этих соединений в тех же условиях дало следующие результаты:

	$F_3SiC_6H_5$	$(CH_3)_3SiC_5H_5$
орто-в %	18 (18)	51
мета-в %	82 (79)	24
пара-в %	— (<3)	25

Как видно из фиг. 1, эти данные полностью согласуются с результатами, полученными нами при хлорировании этилсиланхлоридов и фторидов: чем более сильным β-направляющим влиянием обладает данная группа X_3Si (кривые *2* и *5*), тем легче будет проявляться ее мета-ориентирующая способность при хлорировании фенилалкилсилангалогенидов (кривые *1* и *4*). В этом отношении влияние групп F_3Si и Cl_3Si вполне аналогично эффекту группы CF_3 (2).

Изучение хлорирования фенилалкилсилангалогенидов позволяет отметить также ряд других особенностей реакции: 1. $(CH_3)_3SiC_6H_5$, как и следовало ожидать, ведет себя по-разному при ионном и ради-

кальном хлорировании. При ионном хлорировании в присутствии порошкообразного железа наблюдается лишь замещение на хлор С—Н-связей в ядре при значительном расщеплении исходного $(CH_3)_3Si_6H_5$ по связи Si—С хлором или выделяющимся в процессе реакции HCl *. Фотохимическое хлорирование, которое, очевидно, имеет радикальный характер, как и хлорирование SO_2Cl_2 приводит, наоборот, к замещению лишь С—Н-связей метильных групп с весьма незначительным хлорированием в ядро. Вместе с тем в данном случае почти не наблюдалось расщепления связи Si—С. 2. Расщепление связи Si—С исходных фенисилангалогенидов при хлорировании в присутствии порошкообразного железа наблюдается не только у $(CH_3)_2(Cl)SiC_6H_5$ и $(CH_3)(Cl)_2SiC_6H_5$, но также в некоторой степени и у $F_3SiC_6H_5$. 3. Хлорирование $Cl_3SiC_6H_5$ в этих условиях не сопровождается побочными реакциями расщепления по связи Si—С. 4. Вероятно, вследствие различия в скоростях хлорирования орто-, пар и метахлорфенилтрихлорсиланов, образующихся на первой стадии хлорирования, соотношение между ними от опыта к опыту меняется в зависимости от количества образующихся дихлоридов. В некоторых опытах, когда количество дихлоридов значительно возрастало, ортохлорфенилтрихлорсилан присутствовал в смеси лишь в незначительном количестве. 5. Как показало исследование состава дихлоридов, даже в простейшем случае $Cl_3Si-C_6H_4-Cl$ образуются оба возможных изомера. Очевидно, состав дихлоридов, образующихся непосредственно из $Cl_3SiC_6H_5$, является еще более сложным, так как из орто-, мета- и парахлорфенилтрихлорсиланов может образоваться шесть различных изомерных дихлоридов.



Фиг. 1

Из этих особенностей обращают на себя внимание прежде всего различия в легкости отщепления групп $SiCl_3$ и SiF_3, а также $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2Cl$ и $Si(CH_3)(Cl)_2$ от фенильного ядра. Самым необычным в этом отношении было отщепление при хлорировании в присутствии порошкообразного железа группы SiF_3. При бромировании в этих условиях отщепление указанных групп проходило еще более энергично, чем при хлорировании. Наиболее легко отщеплялась, как и при хлорировании, группа $(CH_3)_3Si$, а затем группа F_3Si в $F_3SiC_6H_5$ и $F_3SiC_6H_4Cl$. Группа F_3Si в $F_3SiCH_2C_6H_5$ вообще не отщеплялась, и при этом проходило бромирование ядра в пара-положение. На основании имеющихся экспериментальных данных все изученные соединения по увеличивающейся стойкости к отщеплению силильных групп в этих реакциях можно расположить примерно в следующий ряд: $(CH_3)_3SiC_6H_5 < F_3SiC_6H_5 < F_3SiC_6H_4Cl$ — *м* $< F_3SiCH_2C_6H_5$. $Cl_3SiC_6H_5$. $(CH_3)_2(Cl)SiC_6H_5$ и $(CH_3)(Cl)_2SiC_6H_5$, как и $F_3SiC_6H_5$, в этом отношении занимают промежуточное положение между крайними членами ряда.

Склонность к отщеплению при переходе от группы $(CH_3)_3Si$ к группе Cl_3Si резко уменьшается аналогично увеличению стойкости к β-распаду соединений типа $X_3SiCH_2CH_2Cl$ при замене алкильных групп X на

* Указанное расщепление, учитывая значительную стойкость хлорфенилтриметилсиланов, особенно мета-изомера, к действию HCl [6], в нашем случае [наличие большого избытка наиболее легко расщепляющегося исходного $(CH_3)_3SiC_6H_5$], не может коренным образом изменить найденное выше соотношение изомеров. Это подтверждается тем, что при нитровании $(CH_3)_3SiC_6H_5$, где отчасти наблюдается подобная же реакция, группа $(CH_3)_3Si$ также является орто-, параориентантом [7, 8].

атомы хлора. Можно предположить, что при обычном механизме электрофильного замещения, электрофильная атака ароматического ядра катионами Cl^+, Br^+, H^+, приводящем к образованию промежуточного комплекса, сопровождается нуклеофильной атакой анионами Cl^- и Br^- силильных групп. Очевидно, этот процесс происходит в результате взаимодействия комплексов $X^+[FeX_4]^-$ с ароматическим ядром и непосредственно связанными с ним силильными группами. При удалении силильной группы от ядра действие этих факторов видоизменяется

$$R_3SiC_6H_5 + X_1^+(FeX_4)^- \rightarrow \left[\left(X_1,\ SiR_3\text{-}C_6H_5^+\right)^+ (FeX_4)^-\right] \rightarrow C_6H_5X_1 + R_3SiX + FeX_3$$

промежуточный комплекс

где R может быть алкилом, хлором или фтором, а X_1 — хлором, бромом или водородом, а X — галогеном.

Склонность к отщеплению группы SiR_3, как и при β-распаде, определяется индукционным и стерическим влиянием R, степенью электрофильности S_1 и другими факторами. При принятии подобной гипотезы можно объяснить, почему в отличие от группы Cl_3Si группа F_3Si отщепляется легче. Это, очевидно, сводится к тому, что электроотрицательные атомы фтора, сильно повышая электрофильность кремния, в то же время не могут существенно противодействовать по стерическим и другим причинам нуклеофильной атаке на атом кремния, обладающий повышенной электрофильностью. Возможно с этим же связано повышение выхода орто-изомеров. И, наконец, эта же гипотеза позволяет объяснить повышенную склонность $C_2H_5Si(F)_2CH_2CH_2Cl$ по сравнению с $C_2H_5Si(Cl)_2CH_2CH_2Cl$ к β-распаду, отмечавшуюся нами ранее [3]. При радикальном хлорировании $(CH_3)_3SiC_6H_5$ (Cl_2 и ультрафиолетовый свет, SO_2Cl_2 и перекись бензоила) мы имеем уже другой механизм, при котором возможности подобной нуклеофильной атаки на Si, сопровождающейся электрофильной атакой ароматического ядра, подавлены.

Доказательство строения полученных продуктов хлорирования производилось встречным синтезом и снятием спектров комбинационного рассеяния с образцов, имеющих известное строение, с последующим сравнением их со спектрами смесей. Физические свойства исходных и некоторых из полученных при хлорировании соединений приведены в таблице. В спектрах чистых образцов орто-, мета- и парахлорфенилтриметилсиланов обнаружены следующие частоты:

$$(CH_3)_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}Cl\ (орто)$$

ν в $см^{-1}$: 169(2), 193(4), 217(4), 245(3), 281(2), 328(1), 341(0), 405(4), 442(7), 488(0), 624(10), 662(4), 696(3), 713(2), 736(2), 759(2), 847(2), 980(2), 996(2), 1038(8 дв), 1111(5), 1161(4), 1199(0), 1244(3 ш), 1418 (3 ш), 1558(4), 1580(5), 2895(10), 2955(8), 3054(8).

$$(CH_3)_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}Cl\ (мета)$$

ν $см^{-1}$: 191(6), 215(5), 261(5), 326(1), 346(1), 367(2), 393(5), 424(5), 457(0), 566(2), 624(10), 669(5р), 668(4ш), 757(3), 789(3), 843(3ш), 897(0), 996(10), 1041(3), 1072(5р), 1093(4), 1115(4), 1130(4), 1168(2), 1193(0), 1245(3 ш), 1258(3), 1317(0), 1385(3), 1407(1), 1554(4), 1581(6), 2837(2), 2894(10), 2953(10), 3056(5).

$$(CH_3)_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}Cl\ (пара)$$

ν *см*$^{-1}$: 169(4), 203(6 ш), 223(4), 265(2), 323(5), 340(2), 507(3), 632(10), 696(3 ш), 741(7), 762(3), 842(3 ш), 997(1), 1060(4), 1084(10), 1111(3), 1126(1), 1186(5), 1250(4 ш), 1264(2), 1307(2), 1380(2), 1409(4), 1475(0), 1578(10), 2838(1), 2900(10), 2957(10), 3039(1), 3069(3).

$ClCH_2Si(CH_3)_2C_6H_5$

ν *см*$^{-1}$: 170(0), 212(7), 221(7), 257(1), 369(5), 398(2), 462(3 ш), 498(0), 544(1), 604(8 ш), 620(6), 650(2), 667(4), 701(5 ш), 749(7 ш), 793(1), 850(1), 900(1), 944(5), 998(10), 1031(8), 1102(1), 1116(6), 1156(6), 1191(2), 1206(5), 1250(1ш), 1285(0), 1392(3 ш), 1486(1), 1567(2), 1588(8), 2898(7 ш), 2923(2), 2964(8 ш), 2990(1), 3050(6).

В спектре смеси продуктов хлорирования $(CH_3)_3Si—C_6H_5$ были обнаружены все интенсивные линии орто-, мета- и парахлорфенилтриметилсиланов: орто — 193, 217, 405, 442, 624, 1038, 1111, 1558, 1580 *см*$^{-1}$ мета — 424, 666, 996, 1072 *см*$^{-1}$; пара — 632, 1060, 1084, 1186 *см*$^{-1}$. Сопоставление интенсивностей этих линий с интенсивностями эталонов, измеренных фотометрически, позволяет определить количество каждого изомера в смеси: *o* — 51%, *m* — 24%, *p* — 25%.

Спектр $ClCH_2Si(CH_3)_2—C_6H_5$ оказался полностью тождественным спектру продукта фотохимического хлорирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение $(CH_3)_3SiC_6H_5$ (I), $(CH_3)_2(Cl)SiC_6H_5$ (II), $(CH_3)(Cl)_2\cdot SiC_6H_5$ (III), *p*-$ClC_6H_4Si(CH_3)_3$ (V). Соединения (I), (II), (III) и (V) были получены в обычных условиях магнийорганического синтеза из C_6H_5MgBr (I—III) и *p*-ClC_6H_4MgBr, а также $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_2SiCl_2$ и CH_3SiCl_3 в следующих количествах: (I) — 281 *г* (57%); (II) — 80 *г* (24%): (III) — 125 *г* (45%); (V) — 30 *г* (32%). Вещества не менее двух раз перегонялись на колонках.

Получение $C_6H_5SiF_3$ (IV). (IV) получен из 543 *г* $Cl_3SiC_6H_5$ и 430 *г* SbF_3 в количестве 194 *г* (после разгонки под вакуумом и на колонке), выход 47%.

Получение *m*-$ClC_6H_4Si(CH_3)_3$ (VI). (IV) получен метилированием тщательно очищенного перегонкой на колонке в 35—40 теоретичных тарелок $Cl_3SiC_6H_4—Cl(m)$ (104 *г*) (т. кип. 230—231° при 751 *мм*), выделенного из продуктов хлорирования $C_6H_5SiCl_3$ [4]. Выход (VI) после вакуумной двукратной перегонки на колонке 55 *г* (70%). По данным спектров комбинационного рассеяния в нем нет ни (V), ни (VII).

Получение *o*-$ClC_6H_4Si(CH_3)_3$ (VII). (VII) получен метилированием 77 *г* ортохлорфенилтрихлорсилана, выделенного тщательной перегонкой из продуктов хлорирования $Cl_3SiC_6H_5$ [4]. После перегонки под вакуумом и двукратной разгонки на колонке получено 32 *г* (55%) (VII).

Получение $C_6H_5Si(CH_3)_2CH_2Cl$ (VIII). (VIII) получен из C_6H_5MgBr (157 *г* C_6H_5Br) и 143 *г* хлорметилдиметилхлорсилана в эфире. После разложения продуктов реакции водой, сушки над Na_2SO_4, отгонки эфира, перегонки под вакуумом и двух разгонок на колонке получено 20,4 *г* (12%) (VIII). При некотором изменении методики (разложение водой не применялось) было получено 32,6 *г* $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiC_6H_5$ продукта изомеризации (VIII) (по данным спектра комбинационного рассеяния); т. кип. 212,5° (751 *мм*); d_4^{20} 1,0160; n_D^{20} 1,5100; найдено *MR* 54,21; вычислено *MR* 54,37.

Получение *p*-$ClC_6H_4SiCl_3$ (IX). (IX) получен из 195 *г* *p*-ClC_6H_4Br, 24 *г* Mg и 360 *г* $SiCl_4$ в условиях, описанных ранее [5]. После перегонки на колонке получено 34 *г* (IX).

Получение *m*-$ClC_6H_4SiF_3$ (X) и *o*-$ClC_6H_4SiF_3$ (XI) хлорированием $C_6H_5SiF_3$ (IV). 165,2 *г* (IV) хлорировались в присутствии 0,84 *г* железных опилок в колбе с обратным холодильником при 50—55° в течение

Таблица

Номер соединения	Соединение	Т. кип. в °С (р мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено
I	$C_6H_5Si(CH_3)_3$	169—170(743)	0,8692	1,4915	50,10	49,95
II	$C_6H_5Si(Cl)(CH_3)_2$	192,5(730,5)	1,0275	1,5052	49,29	49,58
III	$C_6H_5Si(Cl)_2(CH_3)$	203,0(752)	1,1774	1,5185	49,22	49,21
IV	$C_6H_5SiF_3$	102—102,5(748,3)	1,2169	1,4110	33,09	31,74
V	$Cl-C_6H_4-Si(CH_3)_3$ (p)	211,0(750,5)	0,9986	1,5085	55,17	54,79
VI	$Cl-C_6H_4-Si(CH_3)_3$ (m)	208,7(745)	1,0121	1,5110	54,67	54,79
VII	$Cl-C_6H_4-Si(CH_3)_3$ (o)	209,4(749,5)	1,0189	1,5150	54,67	54,79
VIII	$C_6H_5Si(CH_3)_2CH_2Cl$	225,0(748)	1,0261	1,5199	54,71	54,79
IX	$Cl-C_6H_4-SiCl_3$ (p)	233,0(745,5)	1,4296	1,5418	54,13	53,68
X	$Cl-C_6H_4-SiF_3$ (m)	139,5—140,4(759)	1,3684	1,4430	38,16	36,58
XI	$Cl-C_6H_4-SiF_3$ (o)	150—150,5(747,3)	1,3856	1,4460	37,84	36,58
XII	$C_6H_5CH_2SiF_3$	134—135(741,5)	1,2107	1,4315	37,70	36,31

23 часов; 183,7 *г* продуктов хлорирования перегонялись при 160 *мм;* 178,7 *г* продуктов перегонки разгонялись на колонке. Получены: 1) 30,7 *г* исходного (IV) (т. кип. 102—102,5° при 749,6 *мм*); 2) 65,2 *г* (X) (спектр метилированного (X) оказался идентичным спектру VI* с примесью (V) в количестве не более 5%). 3) 14,2 *г* (XI)**; 4) 14,8 *г* парадихлорбензола (т. кип. 173,5 при 759 *мм*). Соотношение изомеров $o:m:p=18:79:3$. В другом опыте, когда хлорировались 193 *г* (IV), (X) и (XI) были получены в количестве 18,8 *г* и 4,2 *г* соответственно. По данным спектров комбинационного рассеяния и результатам разгонки соотношение изомеров при этом было $o:m:p=18:82:0$.

Хлорирование $(CH_3)_3SiC_6H_5$ (I). (I) хлорировался двумя способами.

а) 112,8 *г* (I) хлорировались в присутствии 0,57 *г* порошкообразного железа в течение 2 час. 15 мин. при ~50°. Получено 135,2 *г* продуктов хлорирования, которые предварительно перегонялись под вакуумом (27—159 *мм*). Из 117 *г* продуктов перегонки разгонкой на колонке выделены: 1) 26,6 *г* $(CH_3)_3SiCl$ (т. кип. 56,6° при 747,2 *мм*); 2) 5,5 *г* C_6H_6 (т. кип. 78—80°); 3) 19,6 *г* хлорбензола (131,5° при 747,2); 4) 56,6 *г* исходного (1) (170—170,5°); 5) 4,1 *г* смеси (V), (VI) и (VII) — т. кип. 208,3—208,5° (747 *мм*);

* $(CH_3)_3SiC_6H_4 \cdot Cl(m)$ с примесью $(CH_3)_3SiC_6H_4-Cl(p)$ (не более 5%), полученный с 75%-ным (48,6 *г*) выходом из $F_3SiC_6H_4Cl(m)$ метилированием, имел следующие константы: т. кип. 208,4° (745 *мм*), d_4^{20} 1,0038; n_D^{20} 1,5095; найдено *MR* 54,98 вычислено *MR* 54. 79.

** Строение $F_3SiC_6H_4-Cl(o)$ было доказано метилированием и сравнением свойств полученного $(CH_3)_3SiC_6H_4-Cl(o)$ (спектр КРС, физ. свойства) со свойствами заведомого (VII). Выход (VII) при метилировании $F_3SiC_6H_4-Cl(o)$ 52% (9,5 *г*); т. кип. 209,4° при 749,5 *мм*; d_4^{20}1,0182, n_D^{20} 1,5152 *г*; найдено *MR* 54,72; вычислено *MR* 54,79.

$^{20}_{4}$ 1,0100; n_D^{20} 1,5122. Результаты спектрального анализа смеси (V)— 25%, VI)—24%, (VII)—51%. В другом опыте из 127 *г* (I) было получено 19,2 *г* меси (V), (VI) и (VII). Соотношение изомеров то же.

б) 72 *г* (I) хлорировались фотохимически в условиях, описанных ранее 2,3,5] в течение 16 час., пока температура куба не достигла 200°. 78,2 *г* родуктов реакции перегонялись в вакууме (19 *мм*), а затем на колонке. ыделены: 1) 20,5 *г* исходного (I); 2) 21,7 *г* (VIII), т. кип. 224,5—225,3 741 *мм*); d_4^{20} 1,0271; n_D^{20} 1,5195. Строение продукта фотохимического хлорирования (I) доказывается идентичностью его с (VIII) (приведенные выше онстанты, а также спектры комбинационного рассеяния) *.

Хлорирование Cl—⟨⟩—Si(Cl)$_3$ **(IX).** 58,3 *г* (IX) хлорировались в приутствии 0,29 *г* порошкообразного железа в течение 9,5 час. Из 65,7 *г* проуктов хлорирования после перегонки под вакуумом получено 57,1 *г*, которые азгонялись на колонке. Выделены: 1) 10,6 *г* исходного (IX); 2) 26,8 *г* дихлорфенилтрихлорсиланов, т. кип. 263° (733,5 *мм*); d_4^{20} 1,5409; n_D^{20} 1,5610, оторые по данным спектрального анализа являются смесью 2,4- и 3,4-дихлорфенилтрихлорсиланов. Те же результаты были получены при хлорировании 33,3 *г* (IX) в присутствии 0,65 *г* при 70°, когда было получено после перегонки под вакуумом и на колонке 117 *г* смеси дихлорфенилтрихлорсиланов т. кип. 263,7—265° (752,5 *мм*); d_4^{20} 1,5409—1,5481; n_D^{20} 1,5610—1,5615.

Хлорирование $Cl_3SiC_6H_5$ до дихлорфенилтрихлорсиланов. При хлорировании $Cl_3SiC_6H_5$ в присутствии железных опилок в ряде случаев отмечалось начительное уменьшение количества ортохлорфенилтрихлорсилана и одновременно увеличение количества дихлоридов, если привес превышал требуемый ля хлорирования до монохлоридов. Так, при хлорировании 487 *г* $C_6H_5SiCl_3$ ыло получено 619 *г* продуктов хлорирования. Из 352 *г* их разгонкой на олонке выделены: 1) 80 *г* смеси мета- и парахлорфенилтрихлорсиланов;) незначительное количество ортохлорфенилтрихлорсилана; 3) 119 *г* дихлорфенилтрихлорсиланов с т. кип. 264,5—265,5° (746 *мм*); d_4^{20} 1,5506; n_D^{20} 1,5650. Іо спектрам комбинационного рассеяния смесь дихлорфенилтрихлорсиланов т. кип. 264,5—265,5° не идентична 2,4- и 3,4-дихлорфенилтрихлорсиланам, олученным в предыдущем опыте из (IX), хотя последние в ней, несомненно, одержатся; 4) 6 *г* дихлорфенилтрихлорсиланов с т. кип. 273,7—274° (757 *мм*); $^{20}_{4}$ 1,5619; n_D^{20} 1,5655, строение которых не устанавливалось.

Бромирование F_3Si—⟨⟩. К 225 *г* F_3Si—⟨⟩ и 1,12 *г* порошкообазного железа было прилито 222,2 *г* брома. Через 20 мин. после начала рикапывания при 31—33° началось бурное выделение F_3SiBr. Далее реакция роводилась при 20°. После разгонки в вакууме и на колонке из 256 *г* проуктов реакции получено: 1. 122 *г* Br—⟨⟩—Br; т. пл. 87,5—88°; . 53,1 *г* исходного F_3Si—⟨⟩; 3. 9,3 *г* (3,6%) $BrC_6H_4SiF_3$; т. кип. 5—98° (125 *мм*); n_D^{20} 1,4762; d_4^{20} 1,6516.

Бромирование F_3Si—⟨⟩(Cl). К 33,8 *г* F_3Si—⟨⟩(Cl) и 0,17 *г* порошкообазного железа было прибавлено 27,6 *г* брома. Реакция проводилась при 30°. Із 40,7 *г* продуктов реакции после перегонки в вакууме и на колонке получено: 1. 4,1 *г* исходного m=$ClC_6H_4SiF_3$; 2. 6,1 *г* (14%) m=Cl=(BrC_6H_3)SiF_3 . кип. 194° (754,2); n_D^{20} 1,5023: d_4^{20} 1,7335. 3. 6,6 *г* кристаллического веества неизвестного строения.

* Те же результаты были получены при хлорировании 39,5 *г* (I), 35 *г* SO_2Cl_2 в притствии 0,31 *г* перекиси бензоила (10 час.) После разгонок под вакуумом и на колоне получено 8,3 *г* (VIII), т. кип. 225° (748 *мм*); d_4^{20} 1,0293; n_D^{20} 1,5185.

Бромирование $(CH_3)_3Si-C_6H_5$. К 56 *г* $(CH_3)_3Si-C_6H_5$ и 0,27 *г* порошкообразного железа прикапывалось 58 *г* брома. Реакция началась при 43° и проводилась при температуре 45—50°. Получено 112 *г* продуктов реакции, из которых были выделены перегонкой на колонке и в вакумме: 1) 52,8 *г* (92%) $(CH_3)_3SiBr$; 32° (133 *мм*) n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 1,1853. 2) 51 *г* (87%) $Br-C_6H_5$ 72° (50 *мм*), n_D^{20} 1,5591; d_4^{20} 1,4953.

Бромирование $F_3SiCH_2-C_6H_5$. К 5,3 *г* $F_3SiCH_2-C_6H_5$ и 0,26 *г* порошкообразного железа прикапывалось 48 *г* брома. Температура реакции 25°. Небольшая часть продуктов реакции (очевидно, SiF_3Br) была собрана в ловушке. Остальные (74 *г*) представляли собой кристаллы, из которых после перегонки в вакууме было получено 56,9 *г* (76%) бромбензилтрифторсилана, т. кип. 105—106° (14 *мм*), который был обработан C_2H_5MgBr.

После обработки продуктов реакции водой, сушки и перегонки в вакууме был получен бромбензилтриэтилсилан (44,7 *г*), который по данным спектра КРС оказался почти чистым парабромбензилтриэтилсиланом. Найдено: С 32,69; 32, 73; Н 2,62; 2,45; Si 10,83; 10,85; Br 31,23; 31,35; F 22,38; 22,36%. $C_7H_6SiBrF_3$. Вычислено: С 32,96; Н 2,37; Si 11,00; Br 31,33; F 22,34%.

ВЫВОДЫ

1. При хлорировании $(CH_3)_3SiC_6H_5$ и $F_3SiC_6H_5$ в присутствии металлического железа триметилсилильная группа является орто-пара-ориентантом, а группа F_3Si — сильным мета-ориентантом.

2. При хлорировании фенилсиланов замена алкильных радикалов, стоящих у Si, на более электроотрицательные атомы хлора или фтора приводит к изменению орто-пара-ориентации на мета-ориентацию. Хлорирование в тех же условиях $Cl_3SiC_6H_5$ или p-$ClC_6H_4SiCl_3$ до дихлоридов приводит к образованию сложной смеси продуктов реакции.

3. Фотохимическое хлорирование $(CH_3)_3SiC_6H_5$ в отличие от хлорирования в присутствии порошкообразного железа приводит лишь к хлорированию С—Н-связей метильных групп.

4. Группа F_3Si и другие, непосредственно связанные с ароматическим ядром, в отличие от трихлорсилильной группы достаточно легко отщепляются от него при галоидировании в присутствии порошкообразного железа, что, очевидно, связано со стерическим и индукционным эффектом заместителей у кремния и его электрофильностью, а также ионным механизмом реакций.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1958
Дополнения внесены
21.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Kipping, N. W. Cusa, J. Chem. Soc. 1935, 1088.
2. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Л. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова, Докл. АН СССР 100, 1107 (1955).
3. В. А. Пономаренко и А. Д. Снегова, Ж. общ. химии 27, 2067 (1957).
4. А. Д. Петров, М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, А. Д. Матвеева и Б. А. Соколов, Ж. общ. химии 27, 2057 (1957).
5. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и В. У. Рошаль, Ж. общ. химии 26, 1229 (1956).
6. R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4528 (1953).
7. R. A. Benkeser, P. E. Brumfield. J. Amer. Chem. Soc. 73, 4770 (1951).
8. J. L. Speier. J. Amer. Chem. Soc. 75, 2930 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и Е. М. ЧЕРКАСОВА

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

СООБЩЕНИЕ 30. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ *p*-МЕТОКСИ- И *p*-ХЛОРФЕНИЛДИМЕТИЛ-АМИНОПРОПАНОЛОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В последние годы в нашей лаборатории разработан синтез разнообразных сложных эфиров фенилалкиламиноалкоголей, среди которых найдены соединения, обладающие значительной физиологической активностью [1]. Во все синтезированные вещества фенильный радикал входил в незамещенном виде. Развивая эти исследования, представлялось интересным выяснить влияние заместителей, и в первую очередь *p*-метоксильной группы в фенильном ядре, на химическое и фармакологическое поведение указанных типов органических веществ. Есть основание предполагать, что подобное замещение окажет положительное влияние, как это описано недавно на более простом примере [2]. Однако имеются противоположные данные, например, в ряду анилидов β-диалкиламинокислот [3]. Среди эфиров β-морфолинопропанолов [4] такого рода замещение почти не оказывает заметного действия. Нам казалось далее, что с точки зрения приведенных соображений не лишено интереса также получение и исследование указанных типов соединений с *p*-хлорфенильным радикалом.

В настоящей работе описаны пути синтеза сложных эфиров трех типов диметиламинопропанолов, в которых *p*-метоксифенильный радикал (в одном случае *p*-хлорфенил) связан с прямой (А), монометил (Б) и диметил (В) — разветвленной пропанольной цепью.

OCH_3 (Cl) — C_6H_4 — C(OCO—) — CH_2 — CH_2 — N< (А)

OCH_3 — C_6H_4 — C(OCO—) — CH(CH_3) — CH_2 — N< (Б)

OCH_3 — C_6H_4 — C(OCO—) — C(CH_3)$_2$ — CH_2 — N< (В)

Исходными продуктами для синтеза намеченных соединений служили *p*-метокси-(или *p*-хлор-) ацето-, пропио- и изобутирофеноны, которые по реакции Манниха превращались в аминокетоны (I) — (IV)

$CH_3O-C_6H_4-C(=O)-CH_3$
(Cl)

$CH_3O-C_6H_4-C(=O)-CH_2-CH_3$

$CH_3O-C_6H_4-C(=O)-CH(CH_3)-CH_3$

$\xrightarrow[NH(CH_3)_2]{CH_2O}$ $X-C_6H_4-C(=O)-C(R)(R_1)-CH_2-N(CH_3)_2$

$X=OCH_3$, $R=R_1=H$ (I) $X=OCH_3$, $R=R_1=CH_3$ (III)

$X=OCH_3$, $R=CH_3$, $R_1=H$ (II) $X=Cl$, $R=R_1=H$ (IV)

Данная реакция имела определенную направленность. Выходы аминокетонов (I)—(III) резко снижались с накоплением метильных заместителей (с 90 до 16%, табл. 1). Лучший выход аминокетона (III) был достигнут в случае присутствия в реакции ионообменной смолы КУ-I, без этого поставленные в различных условиях многочисленные опыты (~30) дали выход продукта не больше 10%.

Взаимодействием Mg-органических соединений с соответствующими аминокетонами были получены новые третичные, а каталитическим восстановлением — вторичный аминоспирт (V), согласно схеме:

$p\text{-}CH_3O-C_6H_4-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2 \xleftarrow[(Ni)]{H_2} X-C_6H_4-C(=O)-C(R)(R_1)-CH_2-N(CH_3)_2 \xrightarrow{RMgHld} X-C_6H_4-C(OH)(R_2)-C(R)(R_1)-CH_2-N(CH_3)_2$

(V)

$X=CH_3O$, $R=R_1=H$, $R_2=C_2H_5$ (VI) $X=CH_3O$, $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$ (X)

$X=CH_3O$, $R=R_2=CH_3$, $R_1=H$ (VII); $X=Cl$, $R=R_1=H$, $R_2=CH_3$ (XI)

$X=CH_3O$, $R=CH_3$, $R_1=H$, $R_2=C_2H_5$ (VIII); $X=Cl$, $R=R_1=H_1R_2=C_2H_5$ (XII)

$X=CH_3O$, $R=R_1=R_2=CH_3$ (IX)

В результате исследования этой реакции намеченные аминоспирты были получены с выходами 30—78%, за исключением 1-метил-1-(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ола (XIII). Оказалось, что процесс взаимодействия аминокетона (I) с CH_3MgJ, CH_3MgBr и даже с CH_3Li приводит к практически полной энолизации (I). Специально поставленные опыты с анализом выделявшихся газов констатировали 90% энолизации аминокетона (I) в присутствии CH_3MgJ. Аминоспирт (XIII) был получен с выходом 41% по схеме (стр. 254).

Таблица 1

Аминокетоны $X-C_6H_4-C(=O)-C(R)(R_1)-CH_2-N(CH_3)_2$

Соединение	X	R	R_1	Т. кип. основания в °C (p) в *мм* рт. ст.	Выход в %	Найдено в %			Вычислено в %			Т. пл. хлоргидрата в °C	Выход в %	Найдено в %		Вычислено в %	
						C	H	N	C	H	N			N	Cl	N	Cl
(I) [5]	CH_3O	H	H	—	—	—	—	—	—	—	—	178—180	94	—	14,65	—	14,55
(II)	CH_3O	CH_3	H	155—158(7)	49	—	5,80	—	—	—	6,3	142—143	39	5,1	—	5,44	—
							5,90							5,3			
(III)	CH_3O	CH_3	CH_3	122—125(2)	16*	71,54	8,63	5,70	71,5	8,95	5,96	146—148	—	4,91	—	5,14	—
						71,80	9,11	5,80						5,09			
(IV) [6]	Cl	H	H	—	—	—	—	—	—	—	—	170—171	34,02	5,40	—	5,63	—
														5,37			
$CHCOCH_2CH_2-N(CH_3)_2$ [7]				51—53(15)	11,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* 52%, считая на прореагировавший *p*-метоксиизобутирофенон.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} \xrightarrow{p\text{-}CH_3OC_6H_4MgBr} p\text{-}CH_3O\cdot C_6H_4\cdot\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_2\cdot CH_2-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} \quad (XIII)$$

Следует отметить, что каталитическое гидрирование (I) и (III) не привело к ожидаемым спиртам, в то время как аналогичные аминокетоны, в которых имеется незамещенный фенильный радикал, гладко восстанавливаются [8]. Таково, по-видимому, отрицательное влияние *p*-метоксифенильной группы. Результаты опытов по аминоспиртам собраны в табл. 2.

Этерификацией спиртов (V), (VI), (X), (XII) хлористым бензоилом и хлористым феноксибензоилом получены соответствующие бензоаты (XVI), (XIV), (XXII), (XXIV) и феноксиацетаты (XVII), (XV), (XIII), (XXVI). Действием хлорангидрида коричной кислоты на спирты (V), (VIII), (IX), (XII) получены циннаматы (XVIII), (XIX), (XXI), (XXV), а *p*-метоксифеноксиацетат (XX) был синтезирован из аминоспирта (IX) и хлорангидрида соответствующей кислоты. Следует отметить, что ацилирование описанных третичных аминопропанолов с *p*-метоксифенильным остатком идет, как правило, более вяло, чем у соответствующих им аналогов с незамещенным ядром. Особенно это относится к аминоспиртам с неразветвленной пропанольной цепью (VI) и (XIII). Кроме того, эфир (XV) при стоянии гидролизуется в исходный спирт (табл. 3). Во всех случаях (кроме XX) сложные эфиры были выделены в виде хорошо кристаллизующихся бесцветных хлоргидратов, растворимых в воде, они сданы на фармакологические исследования, результаты которых будут опубликованы. Аминокетон (II) и аминоспирт (VI), как показали специально поставленные испытания на кафедре технологии резины МИТХТ, оказались эффективными ускорителями вулканизации каучука [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Аминокетоны синтезировались по Манниху (см. табл. 1). Приводим опыт получения, не описанного в литературе (III).

***p*-Метокси-α,α-диметил-β-диметиламинопропиофенон (III).** 65,2 *г* *p*-метоксиизобутирофенона *, 36,3 *г* солянокислого диметиламина, 29,4 *г* параформа, 85 *мл* бензола и 2,18 *г* катионообменной смолы КУ-1 нагревались на кипящей водяной бане в течение 4 час. при энергичном перемешивании. На следующий день бензол отогнан в вакууме водоструйного насоса, остаток обработан соляной кислотой (1:1), нейтральные продукты проэкстрагированы эфиром и высушены. Возвращено 45,4 *г* *p*-метоксиизобутирофенона с т. кип. 131—134° (7 *мм*). Кислый водный слой насыщен содой, всплывшее масло экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния и после отгонки эфира разогнано в вакууме. Получено 13,7 *г* (16%) p-метокси-α,α-диметил-β-диметиламинопропиофенона (III) с т. кип. 122—125 (2 *мм*). Найдено: C 71,54; 71,80; H 8,63; 9,11; N 5,70; 5,80%. $C_{14}H_{21}O_2N$. Вычислено: C 71,50; H 8,95; N 5,96%.

Хлоргидрат (III) получен при пропускании сухого хлористого водорода через раствор основания аминокетона в хлороформе; т. пл. 146—148° (из безводного спирта). Найдено: N 4,91; 5,09%. $C_{14}H_{21}O_2NHCl$. Вычислено: N 5,14%.

Аминоспирты получались по общему методу. В качестве примера опишем синтез вторичного (V) и третичного (VIII) аминоспиртов.

---

* Полученного с выходом 98% из анизола и изобутирилхлорида в CCl_4 в присутствии $AlCl_3$. В литературе выход не указан [10].

Таблица 2

Аминоспирты $X-C_6H_4-C(OH)(R_2)-C(R)(R_1)-CH_2-N(CH_3)_2$

Соединение	X	R	R_1	R_2	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Т. пл. в °C	Выход в %	Найдено в %			Вычислено в %			Т. пл. хлоргидратов в °C	Найдено N в %	Вычислено N в %	Активных водородов	
								C	H	N	C	H	N				найдено	вычислено
(V)	CH_3O	CH_3	H	H	—	78—79	29,4	70,29 70,24	9,28 9,14	5,96 5,88	70,0	9,42	6,28	166—167	5,20 5,67	5,40	0,89	1
(VI)	CH_3O	H	H	C_2H_5	140—142(4)	86—88	77,5	71,12 71,19	9,54 9,45	5,89 5,74	70,8	9,7	5,90	159—160	5,49 5,45	5,14	0,93	1
(VII)	CH_3O	CH_3	H	CH_3	105—108(2)	49—50	71,2	—	—	5,53 5,56	—	—	5,90	168—169	4,96 4,91	5,14	0,81	1
(VIII)*	CH_3O	CH_3	H	C_2H_5	112—115(2)	—	75,4	72,16 72,21	9,64 9,60	5,90 5,94	71,9	9,95	5,59	175—176	5,16 4,87	4,89	1,09	1
(IX)	CH_3O	CH_3	CH_3	CH_3	152—154(4)	—	71,1	—	—	5,78 5,81	—	—	5,59	Гигроскопические кристаллы, определить т. пл. не удалось				
(X)	CH_3O	CH_3	CH_3	C_2H_5	165—170(5)		68,1	72,54 72,70	9,9 9,5	5,04 5,00	72,5	10,2	5,29	185—188	4,25 4,20	4,65	0,88	1
(XI)	Cl	H	H	CH_3	126—128(5)	43—44	53,0	—	—	6,50 6,52	—	—	6,15	164—166	5,48 5,22	5,31	—	—
(XII)	Cl	H	H	C_2H_5	120—122(2)	44—45	63,0	—	—	5,40 5,45	—	—	5,8	167—169	4,99 4,93	5,02		
(XIII)**	CH_3O	H	H	CH_3	122—123(2,5)	—	40,8	69,95 69,71	9,35 9,16	6,30 6,37	69,8	9,41	6,27	204—205	5,75 5,80	5,41	0,94	1

* n_D^{20} 1,5205; d_4^{20} 1,019; найдено *MR* 74,94; вычислено *MR* 74,97.

** n_D^{20} 1,5173; d_4^{20} 1,032; найдено *MR* 65,42; вычислено *MR* 65,71.

Таблица 3

Сложные эфиры $X-C_6H_4-C(OCOR_3)(R_2)-C(R)(R_1)-CH_2-R(CH_3)_2$

Соединение	X	R	R1	R2	R3	Т. пл. хлоргидрата в °C	Выход в %	Найдено в % N	Найдено в % Cl	Вычислено в % N	Вычислено в % Cl
(XIV)	CH_3O	H	H	C_2H_5	C_6H_5	131—132,5	18,6	3,65 3,66	9,62	3,71	9,42
(XV)	CH_3O	H	H	C_2H_5	$C_6H_5OCH_2$	80—83	Малый	3,70* 3,64	8,72	3,44	8,7
(XVI)	CH_3O	CH_3	H	H	C_6H_5	174—175	57,5	4,12 4,02	—	3,84	
(XVII)	CH_3O	CH_3	H	H	$C_6H_5OCH_2$	153—154	58,8	3,95 3,90	8,82	3,57	9,04
(XVIII)	CH_3O	CH_3	H	H	$C_6H_5CH=CH$	103—105	51,1	3,78 3,71	9,23	3,60	9,13
(XIX)	CH_3O	CH_3	H	C_2H_5	$C_6H_5CH=CH$	130—132	48,2	3,47 3,36	—	3,36	—
(XX)	CH_3O	CH_3	CH_3	CH_3	p-$CH_3OC_6H_4OCH_2$	т. пл. основания* 92—94 т. пл. (йодметилата) 184—186	31,4 (основания)	3,58 3,67 (основания) 2,35 2,62 (йодметилата)		3,38 2,48	
(XXI)	CH_3O	CH_3	CH_3	CH_3	$C_6H_5CH=CH$	148—150	39,7	3,70 3,73	—	3,36	—
(XXII)	CH_3O	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	146—148	15	3,71 3,75	—	3,43	
(XXIII)	CH_3O	CH_3	CH_3	C_2H_5	$C_6H_5OCH_2$	132—135	56,8	3,55 3,58	—	3,21	
(XXIV)	Cl	H	H	C_2H_5	C_6H_5	162—164	66,3	3,80 3,64	—	3,66	
(XXV)	Cl	H	H	C_2H_5	$C_6H_5CH=CH$	176—178	51,1	3,71 3,74	—	3,42	
(XXVI)	Cl	H	H	C_2H_5	$C_6H_5OCH_2$	157—159	77,8	3,39 3,49	—	3,38	

* Через 50 час. (XV) частично гидролизуется, количество азота повышается до 4,45—4,50%.

2-Метил-1-(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ол (V). 2,2 *г* аминокетона (II), растворенные в 25 *мл* безводного этилового спирта, гидрировались при комнатной температуре в присутствии скелетного никелевого и палладиевого катализаторов. Поглотилось 300 *мл* водорода. Катализаторы были отфильтрованы, растворитель отогнан, а остаток закристаллизовался. Получено 0,65 *г* (29,4%) 2-метил-1-(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ола (V) с т. пл. 78—79° (из бензина). Найдено: С 70,29; 70,24; Н 9,28; 9,14; N 5,96; 5,88%. Активных водородов — 0,89. $C_{13}H_{21}ON$. Вычислено: С 70,0; Н 9,42; N 6,28%. Активных водородов — 1.

Хлоргидрат плавился при 166—167°. Найдено: N 5,20; 5,67%. $C_{13}H_{21}ONHCl$. Вычислено: N 5,40%.

1-Этил-1- (*p*-метоксифенил) -3-диметиламинопропан-1-ол (VIII). К магнийбромэтилу, приготовленному из 7,2 *г* магния и 31,8 *г* бромистого этила в 80 *мл* сухого эфира при температуре—8÷—10° и энергичном перемешивании, было постепенно прибавлено 15 *г* хлоргидрата *p*-метокси-α-метил-β-диметиламинопропиофенона (III). После прибавления всего аминокетона перемешивание продолжалось 1 час при комнатной температуре. На следующий день смесь нагревалась 2 часа при температуре кипения эфира, гидролизована соляной кислотой (1:1) при охлаждении и нейтральные продукты проэкстрагированы эфиром и отделены. Оставшийся водный слой насыщен содой, выделившееся масло многократно экстрагировано эфиром, эфирные вытяжки высушены сульфатом натрия, эфир отогнан, а остаток разогнан. Получено 11 *г* (75,4%) 1-этил-1-(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ола (VIII) с т. кип. 112—115° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5205; d_4^{20} 1,019; найдено *MR* 74,94; вычислено *MR* 74,97. Найдено: С 72,16; 72,21; Н 9,64; 9,60; N 5,90; 5,94%. $C_{15}H_{25}ON$. Вычислено: С 71,9; Н 9,95; N5,59%. Активных водородов — 1,09; вычислено — 1.

Хлоргидрат плавился при 175—176°. Найдено: N 5,16; 4,87%. $C_{15}H_{25}ON.HCl$. Вычислено: N 4,89%.

Сложные эфиры аминоспиртов в большинстве опытов получались в виде хлоргидратов непосредственно в процессе реакции, а в одном случае — в виде свободного основания. Опишем типичные примеры.

Феноксиацетат 2-метил-1-(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ола (XVII). К 1,1 *г* аминоспирта (V) и 0,1 *г* магния в 12 *мл* безводного бензола добавлено при охлаждении водой 1,7 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты в 6 *мл* бензола. Выделившийся осадок промыт несколько раз безводным эфиром до исчезновения запаха хлорангидрида и многократно перекристаллизован из смеси ацетон — спирт. Получено 1,14 *г* (58,8%) хлоргидрата феноксиацетата 2-метил-1-(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ола (XVII) с т. пл. 153—154°. Найдено: N 3,95; 3,90; Cl 8,82%. $C_{21}H_{27}O_4N.HCl$. Вычислено: N 3,57; Cl 9,04%.

***p*-Метоксифеноксиацетат-1,2,2-триметил-1-(*p*-метоксифенил) -3-диметиламинопропан-1-ола (XX).** Смесь 1,6 *г* аминоспирта (IX), 2,2 *г* хлорангидрида *p*-метоксифеноксиуксусной кислоты, 0,09 *г* магния и 10 *мл* безводного бензола нагревалась 3 часа при 80° при пропускании тока сухого азота. После отгонки в вакууме бензола к остатку добавлен водный раствор соды, и выделившееся масло трижды экстрагировано эфиром и высушено сульфатом магния. После отгонки эфира оставшаяся масса закристаллизовалась. Получено 0,83 *г* (31,4%) *p*-метоксифеноксиацетата-1,2,2-триметил- 1 -(*p*-метоксифенил)-3-диметиламинопропан-1-ола (XX) с т. пл. 92—94° (из ацетона и бензина). Найдено: N 3,58; 3,67%. $C_{24}H_{33}O_5N$. Вычислено: N 3,38%.

Йодметилат плавился при 184—186° (из спирта). Найдено: N 2,36; 2,62%. $C_{25}H_{36}O_5NJ$. Вычислено: N 2,48%.

ВЫВОДЫ

1. С целью фармакологического исследования впервые синтезирован ряд аминоспиртов и их сложных эфиров с *p*-метокси- и *p*- хлорфенильными остатками.

2. Наличие метоксильной группы отрицательно влияет на реакцию этерификации.

3. Аминокетон (II) и аминоспирт (VI) оказались эффективными вторичными ускорителями вулканизации каучука.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Е. М. Черкасова, Ж. общ. химии **25**, 1536, 1935, 2121 (1955).
2. E. Proff t, Chem. Technik **3**, 210 (1951).
3. И. Н. Назаров и Л. З. Казарян, Ж. общ. химии **27**, 3310 (1957).
4. M. Bockmühl, G. Ehrhart, Liebigs Ann. Chem. **561**, 82 (1948).
5. C. Mannich, D. Lammering, Ber. **55**, 3510 (1922).
6. D. Adamson, J. Billinghurst, J. Chem. Soc. **1950**, 1039.
7. C. Mannich, Arch. Pharm. **255**, 261 (1917).
8. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова и Чан Чон Хван, Ж. общ. химии **28**, 452 (1958); C. Mannich, G. Heilner, Ber. **55**, 356 (1922).
9. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова, Ф. Ф. Кошелев, Б. Л. Бабицкий и Л. Е. Виницкий, Хим. наука и пром-сть, № 5, 678 (1958).
10. K. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **408**, 250 (1915).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и *Н. В. КУЗНЕЦОВ*

СИНТЕЗ ДИЕНОВ С ЗАКРЕПЛЕННЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

СООБЩЕНИЕ 3. ЦИСОИДНЫЕ ДИЕНЫ *

Продолжая начатые нами ранее исследования по синтезу диенов с закрепленным положением двойных связей, мы попытались получить некоторые диены типа диметиленцикланов. Подобные диены были недавно получены рядом авторов [1—4] и оказались чрезвычайно реакционноспособными соединениями, легко вступающими в реакцию диенового синтеза. Казалось особенно интересным разработать методы синтеза диметиленцикланов с заместителями на концах диеновых связей (I) и (II).

Известно, что такого рода алифатические диены (диизокротил, тетрафенилбутадиен) в диеновый синтез либо совсем не вступают [5], либо предварительно претерпевают изомеризацию со сдвигом двойных связей [6]. Поэтому было интересным изучить реакционную способность диенов типа (I) и (II), которые, обладая закрепленным цис-расположением двойных связей, могли оказаться более склонными к диеновым конденсациям, чем их алифатические аналоги. Нам удалось улучшить метод синтеза 1,1-диметилаллена [7, 8] и изучить его термическую димеризацию. Полученные нами димеры (III) и (IV) по своим константам оказались близкими к веществам, выделенным Лебедевым [9], и их строение было доказано при помощи окисления перманганатом калия. Оба полученных нами димера (III) и (IV) не способны давать кристаллических продуктов с малеиновым ангидридом при температурах до 100°, а при более высоких температурах такого рода реакции сопровождаются расщеплением циклобутанового кольца [3].

Подобного же рода цисоидные диены с фенильными группами на концах (V) и (VI) были недавно получены [10, 11] и также оказались не способными вступать в диеновые конденсации с малеиновым ангидридом и бензохиноном [12]. Другой задачей нашего исследования был синтез 1,2-диизопропилиденциклогексана (VIII), для получения которого мы воспользовались следующей схемой.

---

* Сообщение 1 см. Докл. АН СССР, **111**, 358 (1956). Сообщение 2 см. Ж. общ. химии **29**, 767 (1959).

Оказалось, что реакция метилмагнийййодида и метилмагнийбромида с эфиром цис-гексагидрофталевой кислоты [13] ведет, в отличие от соответствующей реакции с эфиром цис-циклобутандикарбоновой кислоты [10], не к гликолю, а к тетрагидрофурану (VIII) (см. [14]). При этой реакции выделено также небольшое количество лактона (IX). Для того чтобы осуществить синтез диизопропилиденциклогексана (VII), мы изучали каталитическую дегидратацию цис-фурана (VIII) над различными катализаторами (окись алюминия, фосфат алюминия, сульфат магния и др.). Как известно из литературных данных [15—17], дегидратация фуранов идет плохо, хотя в ряде патентов описано получение диенов таким путем. После ряда безуспешных попыток нам удалось разработать сравнительно удобный метод дегидратации цис-фурана (VIII) над окисью алюминия в токе сероводорода [18]. При этом выход диеновой фракции составляет 50%. При озонировании полученного нами диена (VII) выделены ацетон и адипиновая кислота. Оказалось, что диен (VII), как и диизопропилиденциклобутан (III), не вступает в диеновые конденсации с малеиновым ангидридом и бензохиноном при температурах до 100—120°.

Нами изучалась также реакция расщепления цис-фурана (VIII) при помощи уксусного ангидрида в присутствии хлористого цинка [19]. Оказалось, что полученный таким путем диацетат (X) при пропускании через стеклянную трубку, нагретую до 450°, сравнительно легко превращается в 1,2-диизопропенилциклогексан (XI), при озонировании которого выделены формальдегид и адипиновая кислота.

Реакция Гриньяра с эфирами транс-гексагидрофталевой кислоты, в отличие от реакции с цис-эфирами, ведет к ожидаемым гликолям, и при взаимодействии с магнийбромметилом образуется транс-гликоль, который не удалось получить в кристаллическом виде; при попытках его перегонки с целью очистки он легко превращается в транс-фуран (XII) [20, 21], причем последнее превращение протекает лучше всего в присутствии бисульфата калия или паратолуолсульфокислоты.

Реакция магнийбромфенила с эфиром цис-гексагидрофталевой кислоты дает смесь продуктов, из которой удалось выделить лишь лактон (XIIIa) с выходом 25% [12].

Реакция магнийбромфенила с эфиром транс-гексагидрофталевой кислоты привела к транс-гликолю (XIII), который был ранее получен Виттигом при взаимодействии транс-эфира с фениллитием [22]. Полу-

ченный гликоль (XIII) всегда загрязнен небольшим количеством продуктов дегидратации, от которых его крайне трудно очистить, а в наших опытах дегидратации подвергался сырой гликоль. Дегидратация транс-гликоля (XIII) смесью уксусной и соляной кислот, в зависимости от времени реакции, ведет либо к диену (XIV), либо к непредельному спирту (XV), который в свою очередь может легко превращаться в диен (XIV). Строение выделенных нами продуктов было доказано их озонированием. Полученный нами диен (XV), как и его циклобутановый аналог [12], в диеновые конденсации не вступает.

Нами изучалась также реакция Реформатского с циклическими непредельными кетонами, и после ряда неудачных попыток нам удалось осуществить конденсацию 3,5-диметилциклопентенона (XVI) с этиловым эфиром бромуксусной и метиловым эфиром бромизомасляной кислот в присутствии сулемы. В этих условиях сразу образуются эфиры диеновых кислот (XVII) и (XVIII).

Полученные диены (XVII) и (XVIII) дают жидкие аддукты с малеиновым ангидридом при нагревании в бензоле до 90°, и при их омылении были выделены высокоплавкие кислоты с нерезкими точками плавления, которые удалось охарактеризовать через их кристаллические триметиловые эфиры. Строение полученных диеновых эфиров (XVII) и (XVIII) доказано их озонированием, при котором выделены ацетонилацетон и соответствующие малоновые кислоты. Реакция этилового эфира бромуксусной кислоты с 1-метилциклогексеноном ведет к смеси нормального продукта реакции и продукта его дегидратации. При перегонке образующейся смеси в вакууме над бисульфатом калия получен чистый этиловый эфир 1,4-диметил-1,3-циклогексадиен-2-уксусной кислоты, который также дает жидкий аддукт с малеиновым ангидридом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 1,1-диметилаллена. 200 *г* диметилэтинилкарбинола прибавлено в течение 0,5 часа к перемешиваемой смеси 50 *г* полухлористой меди, 23 *г* хлористого аммония и 500 *мл* концентрированной соляной кислоты, после чего перемешивание продолжалось еще 3 часа. Образующиеся хлориды отделили, сушили углекислым калием и прибавляли при перемешивании к предварительно нагретой суспензии 200 *г* цинко-

вой пыли и 60 *г* медного порошка в 200 *мл* бутанола. По окончании прибавления реакционную массу кипятили с обратным холодильником при перемешивании и продукт реакции отгоняли при продолжающемся перемешивании с небольшой колонкой. Фракция аллена после высушивания хлористым кальцием и поташом перегонялась повторно на колонке. При этом получено 95 *г* 1,1-диметилаллена с т. кип. 39,2—39,5° (734 *мм*); n_D^{20} 1,4150.

Димеризация 1,1-диметилаллена. 70 *г* аллена нагревали в металлической ампуле при 130° в течение 48 час. После разгонки продуктов реакции на колонке получено 7 *г* димера (IV) с т. кип. 72° (57 *мм*); n_D^{20} 1,4700; λ_{max} 243,5 mμ; ε 7,77 · 10^3 (гептан); ИК-спектр: 12,7; 11,4; 10,8; 6,9 μ. Раман-спектр: 1681,1 (о. инт), 1645,8 (ср. инт.), 1479,1; 1380,0; 1283,0; 18 *г* диизопропилиденциклобутана (III) с т. кип. 99° (80 *мм*); n_D^{20} 1,5032; λ_{max} 253,5 mμ; ε 1,02 · 10^4 (гептан) ИК-спектр: 12,1; 7,4; 6,9 μ; Раман-спектр: 1676,7 (о. инт.), 1579; 1443,9; 1380,5; 1257,4; 1145,7; 1086,3; 1065,0; 630,4; 552,9; 350,4; 147,2 $см^{-1}$, а также 38 *г* тримера с т. кип. 145—150° (40 *мм*), который далее не исследовался. Димеры (III) и (IV) с малеиновым ангидридом и бензохиноном не дают кристаллических аддуктов при температурах от 25 до 100°.

Окисление димеров (III) и (IV). а) 3,8 *г* димера (III) (т. кип. 90° при 50 *мм*) окислялись раствором перманганата калия (24 *г* перманганата калия в 500 *мл* воды) при перемешивании и охлаждении льдом. При продолжающемся перемешивании избыток перманганата удалялся прибавлением небольшого количества сульфита натрия и затем отгонялось 100 *мл* водного дистиллата. К 10 *мл* водного дистиллата добавлено 25 *мл* раствора 2,4-динитрофенилгидразона и фосфорной кислоты в этаноле. Выделившийся динитрофенилгидразон ацетона (1,4 *г*) перекристаллизован из спирта, после чего получено 1,2 *г* динитрофенилгидразона ацетона (75% от теорет.) с т. пл. 192—193°, не давшего депрессии с заведомым образцом. Продукт реакции после удаления ацетона отфильтрован от осадка двуокиси марганца, которая промывалась 100 *мл* горячей воды. Фильтрат и промывные воды подкислялись вычисленным количеством серной кислоты и упаривались досуха в вакууме.

После экстракции остатка ацетоном, удаления растворителя в вакууме и перекристаллизации остатка из горячей воды получено 2 *г* янтарной кислоты с т. пл. 172—173°, не давшей депрессии с заведомым образцом.

б) Аналогичным образом окислялись 3,8 *г* димера (IV) и при этом получено 57% от теорет. ацетона в виде его динитрофенилгидразона с т. пл. 192—193° и 1,4 *г* 1,1-диметилянтарной кислоты с т. пл. 142—143°, не давшей депрессии с заведомым образцом.

Синтез цис-фурана (VIII). К раствору Гриньяра, приготовленному из 22,5 *г* магния и 130 *г* йодистого метила в 150 *мл* абсолютного эфира, прибавили при перемешивании и охлаждении льдом раствор 30 *г* диэтилового эфира цис-гексагидрофталевой кислоты в 200 *мл* абсолютного эфира. По окончании прибавления эфира смесь нагревалась с обратным холодильником, после чего выливалась в холодную разбавленную серную кислоту. Продукт реакции экстрагировался 500 *мл* эфира, экстракт высушивался поташом и остаток после отгонки растворителя перегонялся в вакууме на колонке. Получено 17 *г* (67%) цис-фурана (VIII) с. т. кип. 72—75° (6 *мм*); n_D^{25} 1,4683. Литературные данные [13]: т. кип. 80—83° при 15 *мм*; n_D^{20} 1,4700. Из остатка выделено 2 *г* лактона (IX) с т. пл. 75—77° (из спирта). Литературные данные [13]: т. пл. 80°.

Синтез транс-фурана (XII). К раствору Гриньяра (из 12,7 *г* магния и 76 *г* йодистого метила в 75 *мл* абсолютного эфира) прибавили рас-

твор 26 *г* диэтилового эфира транс-гексагидрофталевой кислоты в 30 *мл* эфира. Продукт реакции разлагался на следующий день смесью льда и хлористого аммония и экстрагировался хлороформом. Получено 18 *г* жидкого продукта реакции с n_D^{20} 1,4835, который по анализу отвечает составу транс-гликоля. Найдено: С 72,56; 72,64; Н12,5; 12,7%. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено: С 72,0; Н 12,0%. Полученный жидкий гликоль после перегонки в вакууме дал 8,2 *г* транс-фурана (XII) с т. кип. 110—112° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4740. Найдено %: С 79,2; 79,01; Н 11,8; Н 11,92. $C_{12}H_{22}O$. Вычислено %: С 79,0; Н 12,1.

Как цис-, так и транс-фуран при определении, по Церевитинову, содержат лишь следы (менее 5%) активного водорода

Дегидратация цис-фурана (VIII). В токе сероводорода 40 *г* цис-фурана (VIII) пропущены при 350—335° в течение 8 час. через стеклянную трубку (диаметром 10 *мм*, длиной обогреваемой части 25 *см*), наполненную активной окисью алюминия. Углеводородный слой катализата промывался водой, 20%-ным раствором едкого кали и высушивался углекислым калием. После перегонки в вакууме на колонке в 25 теоретических тарелок получено 10 *г* диизопропилиденциклогексана (VII) с т. кип. 81,6—81,7° (8 *мм*); n_D^{21} 1,4912; λ_{max} 259,5 mμ; lg ε 2,877. Найдено: С 87,50; 87,37; Н 11,80; 11,64%. $C_{12}H_{20}$. Вычислено: С 87,80; Н 12,20%. Диизопропилиденциклогексан не дает кристаллических аддуктов с малеиновым ангидридом и бензохиноном при температурах от 20 до 120°.

Озонирование диизопропилиденциклогексана (VII). 1,7 *г* диизопропилиденциклогексана (VII) в 50 *мл* 95-ной уксусной кислоты озонировались током озонированного кислорода (0,01 *м/час*) в течение часа. Половина полученного раствора озонидов выдерживалась при 35° с 5 *мл* 30%-ной перекиси водорода в течение 40 час. Раствор упаривался досуха, и после перекристаллизации из воды получено 0,42 *г* (65%) адипиновой кислоты с т. пл. 150—151°, не давшей депрессии с заведомым образцом. Оставшаяся половина раствора продуктов озонирования гидрировалась с 0,1 *г* двуокиси платины. После удаления катализатора отогнано 10 *мл* дистиллата, в котором обнаружен ацетон (28%), выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 192—194°. Оставшаяся часть раствора упаривалась досуха, и из остатка выделен циклогександион-1,2 в виде его диоксима (41%); т. пл. 186—188° (из метанола). Литературные данные [23]: т. пл. 189—190°.

Получение диацетата (X). Смеси 10 *г* цис-фурана (VIII), 10 *г* уксусного ангидрида и 0,2 *г* хлористого цинка нагревались при 120° в течение 3 час. Продукт реакции вылит в воду и проэкстрагирован бензолом. Экстракт промыт раствором бикарбоната натрия, водой и высушен сульфатом магния. После удаления бензола в вакууме получено 5,2 *г* (42%) диацетата (X) с т. кип. 145—150° (7 *мм*); n_D^{27} 1,4776. Найдено: С 51,10; 51,20 Н 7,95; 8,01%. $C_{12}H_{22}O_4$. Вычислено: С 50,70; Н 7,74%.

Пиролиз диацетата (X). В стеклянную трубку, наполненную колечками из стекла «пирекс», прибавлено по каплям 5 *г* диацетата (X). Пиролиз велся при температуре 450°, и после перегонки продуктов реакции выделено 1 *г* диизопропенилциклогексана с т. кип. 70—75° (10 *мм*); n_D^{17} 1,4845. Найдено: С 87,60; 87,50; Н 11,95; 12,10%. $C_{12}H_{20}$. Вычислено. С 87,80; Н 12,20%.

При озонировании 0,5 *г* этого диена в уксусной кислоте выделен формальдегид в виде его димедонового производного (60%), а также адипиновая кислота с т. пл. 150—151° (30%).

Реакция магнийбромфенила с эфиром транс-гексагидрофталевой кислоты. К реактиву Гриньяра (приготовленному из 6,2 *г* магния и 26 *мл* бромбензола в 150 *мл* эфира) прибавлено 10 *г* транс-эфира в 30 *мл* абсолютного эфира в течение 1 часа. Продукт реакции оставлен

на ночь и на следующий день разлагался смесью льда и хлористого аммония, при этом выделено 14 *г* транс-гликоля (XIII), плохо растворимого в эфире и имеющего т. пл. 170—175°, содержащего в качестве примеси небольшое количество продуктов его дегидратации. По литературным данным, транс-гликоль имеет т. пл. 185° [22]. Так как очистка сырого гликоля очень затруднительна и приводит к большим потерям, то в дальнейших опытах для дегидратации использовался сырой гликоль, содержание (XIII) в котором по данным анализа составляет 92—95%.

Реакция магнийбромфенила с эфиром цис-гексагидрофталевой кислоты привела лишь к лактону (XII,а), выделенному с выходом 25%; т. пл. 175—176 (из этанола). Найдено С 81,86; 81,88; Н 7,11; 7,11%. $C_{20}H_{20}O_2$. Вычислено: С 82,19; Н 6,83%.

Дегидратация гликоля (XIII). Смесь 1 *г* гликоля (XIII), 12 *мл* уксусной кислоты и 1,5 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятилась в течение 3 час. По охлаждении выделившиеся кристаллы промыты водой и перекристаллизованы из водной уксусной кислоты. Получено 0,5 *г* тетрафенилдиена (XIV) с т. пл. 247—248°; λ_{max} 234,5 mμ; ε 64200; λ_{max} 296 mμ; ε 11600 (этанол). Найдено: С 93,30; 93,13; Н 6,78; 6,72%. $C_{32}H_{28}$. Вычислено: С 93,4; Н 6,8%.

При озонировании этого диена в уксусной кислоте и разложении озонида нагреванием с 30%-ной перекисью водорода в течение 40 час. при 30° выделен бензофенон (75%) с т. пл. 32° (оксим, т. пл. 141—142°) и адипиновая кислота с т. пл. 150—152°, не давшие депрессии с заведомыми образцами. При получасовом кипячении (XIII) со смесью соляной и уксусной кислот получен лишь непредельный спирт (XV) с т. пл. 112—113°. Найдено: С 89,61; 89,59; Н 7,08; 7,21%. $C_{32}H_{30}O$. Вычислено: С 89,4; Н 7,02%. Этот спирт (XV) при дальнейшем (2 *г*) кипячении с той же смесью превращается в тетрафенилдиен (XIV) с т. пл. 245—247°, идентичный с описанным выше.

Этиловый эфир 1,4-диметилциклопентадиенил-2-уксусной кислоты. К смеси 24 *г* активированных йодом цинковых стружек, 60 *мл* бензола и 0,2 *г* сулемы прибавлено при перемешивании 5 *мл* раствора 22 *г* 3,5-диметилциклопентенона и 42 *г* этилового эфира бромуксусной кислоты в 100 *мл* бензола. Содержимое колбы нагревалось до начала бурной реакции, после чего в колбу постепенно при перемешивании добавлено оставшееся количество смеси. По окончании прибавления перемешивание и нагревание до 80° продолжалось еще 0,5 часа, после чего продукт реакции выливался в смесь льда и 10%-ной серной кислоты, экстракт тщательно промывался от следов солей цинка и кислоты и после высушивания сульфатом магния перегонялся. Получено 18 *г* этилового эфира 1,4-диметилциклопентадиенил-2-уксусной кислоты (XVII) с т. кип. 120—125° (16 *мм*); n_D^{17} 1,4500; λ_{max} 268,5 mμ; lg ε 4,116 (гептан). Найдено: С 73,5; 73,4; Н 8,25; 8,20%. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено: С 73,8; Н 8,89%.

Полученный эфир (XVII) дает с малеиновым ангидридом (бензол 100°) жидкий аддукт, который при омылении превращался в трехкарбоновую кислоту с нечеткой температурой плавления, дающую триметиловый эфир с т. пл. 92—93° (бензол-петролейный эфир). 1,8 *г* диенового эфира (XVIII) озонировалось в 50 *мл* 90%-ной уксусной кислоты при 0° током озонированного кислорода (0,01 *М/час*) до исчезновения двойных связей, что определялось пробой на непредельность с бромом.

а) К 25 *мл* полученного раствора озонида прибавлено 8 *мл* 30%-ной перекиси водорода. Смесь выдерживалась при комнатной температуре 40 час., после чего уксусная кислота отгонялась в вакууме на водяной бане. Остаток омылялся нагреванием на водяной бане с 2 *мл* 10%-ного водного раствора едкого натра, продукт подкислялся рассчитанным количеством серной кислоты и водный слой экстрагировался эфиром.

Выделено 0,1 *г* малоновой кислоты с т. пл. 118—121°, не давшей депрессии с заведомым образцом.

б) К оставшейся части раствора озонида прибавлено 0,2 *г* двуокиси платины, после чего раствор гидрировался до прекращения поглощения водорода. К раствору продуктов реакции прибавлен 1 *г* динитрофенилгидразина в 10 *мл* уксусной кислоты и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревался на водяной бане 1 час, фильтровался, после чего уксусная кислота отгонялась в вакууме. Полученный пиразолон (0,2 *г*) перекристаллизован из метанола; т пл. 120—122°. Литературные данные [24]: т. пл. 122°.

Получение эфира 1,4-диметилциклопентадиенил-2-изомасляной кислоты (XVIII). Реакция Реформатского с метиловым эфиром бромизомасляной кислоты проводилась так же, как и в описанном выше опыте. Однако в этом случае реакция идет менее энергично, и для ее завершения продукт реакции приходится нагревать дополнительно 2 часа на водяной бане. После аналогичной обработки из 22 *г* 3,5-диметилциклопентенона получено 16,9 *г* эфира (XVIII) с т. кип. 119—124° (17 *мм*); n_D^{17} 1,4740; λ_{max} 264 mμ; ε 1960 (в гептане). Найдено: С 72,05; 72,05; Н 9,32; 9,31%. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено: С 72,22; Н 9,44%.

При озонировании, проведенном, как и в предыдущем опыте, выделены диметилмалоновая кислота (35%) и ацетилацетон в виде его пиразолона с т. пл. 120,3°, не давшего депрессии с ранее полученным образцом. Как и в предыдущем случае, аддукт диена (XVIII) с малеиновым ангидридом оказался жидким, и после омыления и метилирования диизометаном получен триметиловый эфир его с т. пл. 95°.

Реакция Реформатского проводилась также и с метилциклогексеноном. Однако в этом случае образуется смесь продуктов, при перегонке которой в вакууме с бисульфатом калия выделен этиловый эфир 1,4-диметилциклогексадиенил-2-уксусной кислоты (XXIII) с т. кип. 126—128° (20 *мм*); n_D^{20}1,4985; λ_{max} 264 mμ; ε 7510 (в гептане). Найдено: С 73,25; 73,22; Н 8,35; 8,47%. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено: С 73,8; Н 8,89%.

При озонировании продукта по вышеописанному методу выделена малоновая кислота (20%) с т. пл. 120° и янтарная кислота (40%) с т. пл. 177—178°, не давшие депрессии с образцами. Эфир (XXIII) также не дает кристаллических аддуктов с малеиновым андидридом, полученный из жидкого аддукта триметиловый эфир имеет т. пл. 85° (из бензол-петролейного эфира).

ВЫВОДЫ

1. Детально изучены реакции Гриньяра с эфирами цис- и транс-гексагидрофталевых кислот.
2. Тетрафенилдиметиленциклогексан и диизопропилиденциклогексан, а также их циклобутановые аналоги не вступают в диеновые конденсации с малеиновым ангидридом и бензохиноном.
3. Реакция Реформатского с 3,5-диметилциклопентеноном ведет к 3,5-диметилциклопентадиенилуксусным кислотам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bailey, H. Golden, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4780 (1953).
2. A. Blomquist, I. Verdol, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1806 (1955).
3. W. Bailey, W. Zawson, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1606 (1955).
4. W. Bailey, W. Sorenson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5421 (1954).
5. K. Alder, M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **570**, 178 (1950).
6. K. Alder, M. Schumacher, Fortschritte der Chemie Organischen Naturstoffen (Wien) **10**, 1953, стр. 1.

7. Я. И. Гинзбург, Ж. общ. химии **10**, 513 (1940).
8. T. Jacobs, E. Teach, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6254 (1955).
9. С. С. Лебедев, Жизнь и труды, 1936, стр. 85.
10. K. Albermann, F. Kipping, J. Chem. Soc., **1951**, 774.
11. K. Albermann, F. Kipping, J. Chem. Soc., **1952**, 3254.
12. F. Kipping, Z. Wren, J. Chem. Soc. **1957**, 3251.
13. H. Wieland, O. Schleichting, Z. physiol. chem. **161**, 74 (1926).
14. P. Runge, Organometallverbindungen, Stuttgart, 1944.
15. J. Jones, пат. США 2458001; Chem. Abstrs. **43**, 2805 (1949).
16. W. Reppe, Liebigs. Ann. Chem. **596**, 1, 1955.
17. Англ. пат. 617020; Chem. Abstrs. **41**, 5895 (1947).
18. Ю. Н. Юрьев и Г. А. Кондратьева, Ж. общ. химии **22**, 694 (1952).
19. E. Knovenagel, Liebigs. Ann. Chem. **402**, 133 (1914).
20. E. Buchta, G. Schwerer, Ber. **89**, 1002 (1956).
21. L. Owen, A. Peto, J. Chem. Soc. **1955**, 2383.
22. G. Wittig, O. Waltnitsky, Ber. **67**, 670 (1934).
23. L. Cason, P. Brewer, J. Organ. Chem. **13**, 227 (1948).
24. H. Brady, J. Chem. Soc. **1931**, 759.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

УША Г. ДЖОШИ и Г. С. АМИН

СИНТЕЗ 5′-БЕНЗОИЛ-2′-ОКСИХАЛКОНОВ И РОДСТВЕННЫХ ФЛАВОНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди различных производных β-фенилакрилофенонов особый интерес представляют 2′-оксихалконы, поскольку они близки по своему строению многим красящим веществам, встречающимся в природе, которые являются полиокси-, полиметоксихалконами и родственными флавононами и флавонолами. Особенно же широким исследованиям подвергались разнообразные производные 2′-окси-β-фенилакрилофенона. Интерес к исследованию этих соединений углубляется тем, что они обладают некоторым бактериостатическим действием. В данной работе описывается синтез 5′-бензоил-2′-оксихалконов и родственных флавоноидных соединений, что входит в программу исследований нашей лаборатории в области изучения 2′-оксихалконов и родственных им гетероциклических соединений [1].

5-Бензоил-2-оксиацетофенон [2] конденсировали с альдегидами в присутствии 40%-ного раствора едкого кали в этиловом спирте. При этом во всех случаях были получены производные 5′-бензоил-2′-оксихалкона (I), так как: а) с концентрированной серной кислотой дают характерный темно-красный цвет, а со спиртовым раствором хлористого железа — красновато-бурый; б) в разбавленном растворе едкого натра, хотя и умеренно, растворяются, давая окраску от желтой до оранжевой; в) дают тест Вильсона с борной кислотой — лимонной кислотой [3]; г) образуют бензоаты, что подтверждает присутствие свободной оксигруппы.

Использование 20- или 60-%-ного раствора едкого кали в процессе конденсации снижало выходы. Полученные халконы были изомеризованы кипячением в разбавленных спиртовых растворах кислот [4] в 6-бензоилфлаваноны (II). В результате одновременной циклизации и дегидрогенизации β-фенилакрилофенонов при помощи раствора двуокиси селена в изоамиловом спирте [5] были получены 6-бензоилфлавоны [(III)X=H], тогда как после циклогидроксилирования при помощи холодной щелочной перекиси водорода [6] получались соответствующие 6-бензоилфлавонолы [(III)X=OH].

Таким образом, присутствие бензойной группы в положении 5 2-оксиацетофенона не мешает образованию халконов и родственных флавоноидных соединений. Такое заключение подтверждается аналогичными наблюдениями на ряде других замещенных 2′-окси-β-фенилакрилофенонов и многих их производных [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5′-Бензоил-2′-халконы (I), 6-бензоилфлаваноны (II), 6-бензоилфлавоны [(III)X=H] и 6-бензоилфлавонолы [(III)X=OH] получены общим методом, приведенным ниже. Полученные соединения приведены в табл. 1—4. Все точки плавления не исправлены.

R=R' (III: X=H или OH)

β-Фенилакрилофенон (I). К 20 *мл* 40%-ного раствора гидроокис калия при встряхивании прибавляли раствор 1 *г* 5-бензоил-2-оксиацето

Таблица 1

5'-Бензоил-2'-оксихалконы (I)

Номер по пор.	Заместитель R	Цвет и форма кристаллов	Точка плавления в °С	Формула	Вычислено в %		Найдено в %	
					C	H	C	H
1	—	Желтые иглы (Е)	114	$C_{22}H_{16}O_3$	80,48	4,87	80,21	4,6
2	Бензоат 1	Желтоватые короткие иглы (А)	134	$C_{29}H_{20}O_4$	80,56	4,62	80,26	4,4
3	2-Окси	Желтоватые иглы (Е)	159	$C_{22}H_{16}O_4$	76,74	4,65	76,53	4,4
4	Бензоат 3	Коричневатые зерна (А)	235	$C_{36}H_{24}O_6$	78,27	4,34	78,01	4,0
5	3-Окси	Желтые короткие иглы (С + Р)	153	$C_{22}H_{16}O_4$	76,74	4,65	76,48	4,4
6	Бензоат 5	Светло-желтые тонкие пластинки (Е)	109	$C_{36}H_{24}O_6$	78,27	4,34	78,06	4,
7	4-Окси	Желтые иглы (А)	194	$C_{22}H_{16}O_4$	76,74	4,65	76,54	4,
8	Бензоат 7	Коричневатые зерна (Е)	240	$C_{36}H_{24}O_6$	78,27	4,34	78,02	4,0
9	4-Метокси	Оранжевые блестящие иглы (Е)	124	$C_{23}H_{18}O_4$	77,09	5,02	76,81	4,8
10	Бензоат 9	Пучки желтых игл (Е)	96	$C_{30}H_{22}O_5$	77,93	4,32	77,59	4,0
11	3-Метокси-4-окси	Оранжевые пластинки (Е)	138	$C_{23}H_{18}O_5$	73,79	4,81	73,48	4,5
12	Бензоат 11	Бледно-желтые блестящие иглы (Е)	109	$C_{37}H_{26}O_7$	76,30	4,46	76,06	4,2
13	3,4-Диметокси	Желтые блестящие иглы (А)	185	$C_{24}H_{20}O_5$	74,23	5,15	74,01	5,
14	Бензоат 13	Желтоватые мелкие иглы (А)	137	$C_{31}H_{24}O_6$	75,60	4,87	75,32	4,5
15	3,4-Метилендиокси	Оранжевые иглы (Е)	173	$C_{23}H_{16}O_5$	74,20	4,30	74,00	4,0
16	Бензоат 15	Мелкие иглы (А)	142	$C_{30}H_{20}O_6$	75,63	4,20	75,38	3,8
17	3-Нитро	Желтые иглы (А)	182	$C_{22}H_{15}O_5N$	70,78	4,02	70,50	3,7
18	Бензоат 17	Коричневатые зерна (Е)	139	$C_{29}H_{19}O_6N$	72,97	3,98	72,75	3,7
19	3-Хлор-4-метокси	Желтые иглы (А)	178	$C_{23}H_{17}O_4Cl$	Cl 9,4		Cl 8,82	
20	Бензоат 19	Желтоватые мелкие иглы (А)	124	$C_{30}H_{21}O_5Cl$	Cl 7,15		Cl 6,83	

Примечание. (А) — 50%-ная уксусная кислота; (В) — бензол; (С) — хлороформ (Е) — этанол и (Р) — петролейный эфир; т. кип. 60—80° для всех вышеприведенны таблиц.

Таблица 2

6-Бензоилфлаванон (II)

Номер по пор.	Заместитель R'	Цвет и форма кристаллов	Точка плавления в °С	Формула	Вычислено в %		Найдено в %	
					C	H	C	H
21	—	Желтоватые мелкие иглы (А)	167	$C_{22}H_{16}O_3$	80,48	4,88	80,24	4,62
22	2-Окси	Желтые зерна (Е)	95	$C_{22}H_{16}O_4$	76,74	4,65	76,42	4,41
23	3-Окси	Желтые зерна (Е)	175	$C_{22}H_{16}O_4$	76,74	4,65	75,54	4,65
24	4-Окси	Желтоватые мелкие иглы (А)	182	$C_{22}H_{16}O_4$	76,74	4,65	76,48	4,38
25	4-Метокси	Блестящие желтые иглы (Е)	141	$C_{23}H_{18}O_4$	77,09	5,02	76,87	4,72
26	3-Метокси-4-окси	Желтые зерна (Е)	172	$C_{23}H_{18}O_5$	73,79	4,81	73,48	4,54
27	3,4-Диметокси	Оранжевые иглы (Е)	174	$C_{24}H_{20}O_5$	74,23	5,15	73,95	4,82
28	3,4-Метилендиокси	Бледно-желтые пластинки (Е)	156	$C_{23}H_{16}O_5$	74,20	4,30	73,96	4,03
29	3-Нитро	Желтые мелкие иглы (А)	140	$C_{22}H_{15}O_5N$	70,78	4,02	70,50	3,79
30	3-Хлор-4-метокси	Желтоватые мелкие иглы (А)	152	$C_{23}H_{17}O_4Cl$	Cl=9,04		Cl=8,79	

Таблица 3

6-Бензоилфлавон [(III) X=H]

Номер по пор.	Заместитель R'	Цвет и форма кристаллов	Точка плавления в °С	Формула	Вычислено в %		Найдено в %	
					C	H	C	H
31	—	Бесцветные зерна (Р)	164	$C_{22}H_{14}O_3$	80,98	4,29	80,75	4,04
32	2-Окси	Коричневатые зерна (Е)	218	$C_{22}H_{14}O_4$	77,20	4,09	77,01	3,76
33	3-Окси	Бледно-желтые зерна (А)	138	$C_{22}H_{14}O_4$	77,20	4,09	76,95	3,87
34	4-Окси	Коричневатые зерна (А)	298	$C_{22}H_{14}O_4$	77,20	4,09	76,92	3,77
35	4-Метокси	Желтые мелкие иглы (В)	206	$C_{23}H_{16}O_4$	77,54	4,49	77,28	4,20
36	3-Метокси-4-окси	Желтоватые зерна (Е)	191	$C_{23}H_{16}O_5$	74,20	4,30	73,97	4,04
37	3,4-Диметокси	Желтоватые зерна (Е)	202	$C_{34}H_{18}O_5$	74,51	4,66	74,24	4,44
38	3,4-Метилендиокси	Желтоватые мелкие иглы (С+Р)	211	$C_{23}H_{14}O_5$	74,59	3,78	74,34	3,52
39	3-Нитро	Желтые зерна (Р)	206	$C_{22}H_{13}O_5N$	71,15	3,50	70,85	3,26
40	3-Хлор-4-метокси	Желтые зерна (Е)	211	$C_{23}H_{15}O_4Cl$	Cl=9,09		Cl=8,82	

фенона и 0,6—0,7 *г* альдегида в этиловом спирте (20 *мл*). После нагревания в течение примерно 5 мин. на водяной бане эту смесь выдерживали в течение оптимального периода времени или оставляли на ночь при комнатной температуре (25—30°), причем реагирующая смесь значительно темнела и краснела. После разбавления подкисленной ледяной водой отделяли окрашенное твердое вещество; его собирали, промывали раствором бикарбоната натрия и кристаллизовали (выход 0,8—1,2 *г*). В случае халконов 3, 5, 7 и 11 реагирующую смесь выдерживали более 160 час. при комнатной температуре.

Бензоаты халконов приготовляли путем нагревания смеси вещества с хлористым бензоилом и несколькими каплями пиридина. Реагирую-

Таблица 4

6-Бензоилфлавонол [(III) X=OH]

Номер по пор.	Заместитель R′	Цвет и форма кристаллов	Точка плавления в °C	Формула	Вычислено в %		Найдено в %	
					C	H	C	H
41	—	Желтоватые мелкие иглы (E)	227	$C_{22}H_{14}O_4$	77,20	4,09	77,09	3,78
42	Ацетат 41	Бледно-желтые тонкие пластинки (E)	157	$C_{24}H_{16}O_5$	75,01	4,16	74,80	4,01
43	2-Окси	Бледно-желтые тонкие пластинки (E)	235	$C_{22}H_{14}O_5$	73,74	3,91	73,53	3,62
44	Ацетат 43	Желтоватые зерна (E)	90	$C_{24}H_{16}O_6$	71,99	3,99	71,74	3,74
45	3-Окси	Желтоватые мелкие иглы (E)	259	$C_{22}H_{14}O_5$	73,74	3,91	73,52	3,58
46	Ацетат 45	Бесцветные зерна (E)	104	$C_{24}H_{16}O_6$	71,99	3,99	71,76	3,76
47	4-Окси	Бледно-желтые иглы (E)	210	$C_{22}H_{14}O_5$	73,74	3,91	73,51	3,67
48	Ацетат 47	Белые тонкие пластинки (E)	137	$C_{24}H_{16}O_6$	71,99	3,99	71,72	3,68
49	4- Метокси	Желтоватые мелкие иглы (E)	240	$C_{23}H_{16}O_5$	74,20	4,30	73,95	4,03
50	Ацетат 49	Желтоватые блестящие иглы (E)	185	$C_{25}H_{18}O_6$	72,46	4,34	72,26	4,07
51	3-Метокси--4-окси	Бесцветные короткие иглы (A)	163	$C_{23}H_{16}O_6$	71,14	4,12	70,82	3,89
52	Ацетат 51	Бледно-желтые пучки игл (E)	87	$C_{25}H_{18}O_7$	69,76	4,18	69,42	3,92
53	3,4-Диметокси	Желтоватые мелкие иглы (A)	208	$C_{24}H_{18}O_6$	71,64	4,47	71,44	4,23
54	Ацетат 53	Желтоватые иглы (A)	140	$C_{26}H_{20}O_7$	70,28	4,50	70,06	4,18
55	3,4-Метилендиокси	Желтоватые мелкие иглы (A)	234	$C_{23}H_{14}O_6$	71,50	3,62	71,22	3,38
56	Ацетат 55	Бесцветные иглы (E)	205	$C_{25}H_{16}O_7$	70,09	3,73	69,88	3,43
57	3-Нитро	Желтоватые мелкие иглы (A)	296	$C_{22}H_{13}O_6N$	68,22	3,35	68,02	3,07
58	Ацетат 57	Бесцветные иглы (A)	156	$C_{24}H_{15}O_7N$	67,13	3,49	66,81	3,23
59	3-Хлор-4-метокси	Желтоватые мелкие иглы (A)	247	$C_{23}H_{15}O_5Cl$	Cl=8,73		Cl=8,49	
60	Ацетат 59	Бесцветные иглы (E)	169	$C_{25}H_{17}O_6Cl$	Cl=7,91		Cl=7,63	

щая смесь после разбавления ее подкисленной водой выделяла твердое вещество, которое кристаллизовалось.

Флаванон (II). К раствору 0,3 *г* 5′-бензоил-2′оксихалкона в 20 *мл* этилового спирта постепенно приливали 20 *мл* разбавленного 10%-ного раствора серной кислоты до образования небольшой мути, которая растворяется, если прибавить еще ~25 *мл* этилового спирта. Затем прозрачный раствор кипятили с обратным холодильником на водяной бане в течение 30—35 час. Когда этиловый спирт был удален, оставшаяся жидкость после охлаждения давала бледно-желтый твердый осадок, который кристаллизовался (выход 0,2 *г*). С концентрированной серной кислотой этот осадок давал красноватый цвет, тогда как со спиртовым раствором хлористого железа никакой окраски не наблюдалось.

Флавон [(III)R = H]. Смесь 5′-бензоил-2′-оксихалкона (0,3 *г*) с двуокисью селена (0,3 *г*) в сухом изоамиловом спирте (15—20 *мл*) кипятили с обратным холодильником на масляной бане при температуре 150—160° в течение 12—14 час. Затем реагирующую смесь фильтровали

в горячем состоянии, чтобы удалить осажденный селен, а фильтрат подвергали перегонке с водяным паром и таким образом удаляли изоамиловый спирт. После охлаждения остаточной жидкости получали коричневое пастообразное твердое вещество, которое выкристаллизовывалось из растворителя (выход 0,2 *г*). С концентрированной серной кислотой оно давало зеленоватую флуоресценцию, а с хлористым железом цветная реакция не наблюдалась.

Флавонол [(III) R=OH]. К раствору 5′-бензоил-2′-оксихалкона (0,3 *г*) в этиловом спирте (20 *мл*) прибавляли раствор гидроокиси натрия (20 *мл*; 5%-ный). Однородную смесь охлаждали на ледяной бане и добавляли в нее перекись водорода (4—5 *мл*; 17%-ная). Затем в течение примерно 3 час. смесь выдерживали на льду. Темно-красный цвет раствора постепенно переходил в желтый, и начало выделяться твердое вещество желтого цвета. Затем реагирующую смесь выдерживали при комнатной температуре (25—30°) в течение 20—24 час. По истечении указанного времени эту смесь медленно сливали в ледяную воду, содержащую соляную кислоту. Выделенное твердое вещество фильтровали, промыли водой и закристаллизовали (выход 0,2 *г*). Флаванол растворялся в избытке разбавленной гидроокиси натрия и с концентрированной серной кислотой давал зеленовато-голубую флуоресценцию.

Ацетат, приготовленный с уксусным ангидридом в пиридине, кристаллизовался таким же образом.

ВЫВОДЫ

5′-Бензоил-2′-оксихалконы синтезированы путем конденсации 5-бензоил-2-оксиацетофенона с ароматическими альдегидами в присутствии этанольного раствора едкого кали. Из халконов получены производные 6-бензоилфлаваноидов.

Химическое отделение
Гажаратского колледжа
и Химическое отделение
М. Н. колледжа
Виснагар
Индия

Поступило
14.IX.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Amin и соавторы, Sci. and Culture 23, 199 (1951); J. Guj. Univ. 2, 70 (1958); Current Sci. 28, 109 (1959); J. Indian Chem. Soc. 35, 126 (1959).
2. M. R. Rhatt, N. M. Shah, J. Indian Chem. Soc. 33, 318 (1956).
3. C. W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2303 (1939).
4. St. Kostaneski, W. Szabranski, Ber. 37, 2634 (1904); T. A. Geissman, R. O. Clinton, J. Amer. Chem. Soc. 68, 697 (1946).
5. H. Mahal, H. Rai, K. Venkataraman, J. Chem. Soc. 1935, 866; 1936, 569.
6. J. Algar, J. Flynn, Proc. Roy. Irish Acad. B. 42, 1 (1934); J. Chem. Abstrs. 29, 161 (1935).
7. N. M. Shah и соавторы, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 386 (1950); 33A, 112 (1951); J. Amer. Chem. Soc. 77, 2223 (1955); J. Organ. Chem. 21, 1408 (1956); 22, 304 (1957); 23, 748 (1958); также см. [1].

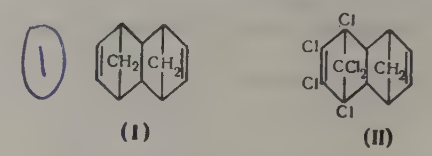
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

А. Ф. ПЛАТЭ, Н. А. БЕЛИКОВА, М. А. ПРЯНИШНИКОВА, Х. Е. СТЕРИН и В. Т. АЛЕКСАНЯН

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ 1,4,5,8-ДИЭНДОМЕТИЛЕН-1,4,4а,5, 8,8а-ГЕКСАГИДРОНАФТАЛИНА и 1,4,5,8-ДИЭНДОМЕТИЛЕНДЕКАЛИНА

Тетрациклический углеводород 1,4,5,8-диэндометилен-1,4,4а,5,8,8а-



(I) (II)

гексагидронафталин (I) можно рассматривать как производное частично гидрированного нафталина, в котором оба шестичленных кольца имеют форму «ванны», жестко закрепленную посредством двух эндометиленовых мостиков. Молекула такого углеводорода компактна и обладает определенным байеровским напряжением. Поэтому ее свойства и спектральные характеристики могут представлять определенный интерес, тем более, что хорошо себя зарекомендовавшие за последние годы инсектициды альдрин (II) и его стереоизомер изодрин имеют аналогичный углеродный скелет и могут рассматриваться как полигалоидные производные данного углеводорода. Однако углеводород (I) в химической литературе не описан, хотя и упоминается в одном патенте [1]. Настоящая работа посвящена синтезу этого углеводорода и изучению некоторых его свойств.

Как известно, получение различных углеводородов с углеродным скелетом бицикло-(2,2,1)гептана стало вполне доступным в результате развития диенового синтеза на основе циклопентадиена. В качестве примеров можно указать, что при конденсации циклопентадиена

(III)

с этиленом получается бицикло-(2,2,1)гептен-2 (III) [2]; конденсацией циклопентадиена с пропиленом, бутиленами, гептеном-1 и октеном-1 получаются различные 5-алкилбицикло-(2,2,1) гептены-2 [3—5]. Нами была изучена конденсация циклопентадиена с ацетиленом * и было показано [8], что из этих соединений по схеме диенового синтеза образуется бицикло-(2,2,1)гептадиен-2,5 (IV). При более глубоком исследовании продуктов реакции оказалось, что IV в процессе реакции вступает в

* Эта реакция описана также в патентной литературе [6—7].

дальнейшую конденсацию с циклопентадиеном и дает побочный продукт 1,4,5,8-диэндометилен-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталин (I), который может быть обнаружен при ректификации остатка после выделения (IV).

CH ≡ CH → (IV) → (I)

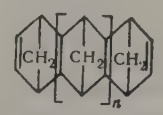
Выход (I) при проведении конденсации циклопентадиена с ацетиленом в проточной установке колеблется в пределах 5,5—8,5%. В табл. 1 приведены выходы (IV) и (I) в процентах от теоретического на взятый циклопентадиен в зависимости от условий проведения реакции.

Таблица 1

Выходы бициклогептадиена (IV) и диэндометиленгексагидронафталина (I) при конденсации циклопентадиена с ацетиленом

Температура в °C	341	341	341	360
Давление C_2H_2 в *атм*	20	20	20	10
Отношение : C_2H_2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 1,2
Объемная скорость, л/*л. час*	0,07	0,11	0,23	0,20
Выход бициклогептадиена в %	54,5	48,4	45,4	21,7
Выход диэндометиленгексагидронафталина в %	5,4	7,6	8,4	7,0

Диэндометиленгексагидронафталин был нами также получен конденсацией бициклогептадиена с циклопентадиеном в автоклаве при повышенной температуре. При 175° и времени нагревания 4,5 часа I образуется с выходом 21,5% (от теорет.) в расчете на взятый циклопентадиен или с выходом 41%, считая на прореагировавший бициклогептадиен. Реакцию следует проводить с небольшим избытком бициклогептадиена, иначе образующийся диэндометиленгексагидронафталин вступает в дальнейшую конденсацию с циклопентадиеном, причем увеличивается количество вышекипящих фракций, имеющих, по-видимому, строение



где $n=1, 2$ . . . .

Диэндометиленгексагидронафталин (I) представляет собой бесцветную жидкость с т. пл. 1°; термически он достаточно стоек и перегоняется без разложения при атмосферном давлении (217°). Хотя (I) и обладает тем же углеродным скелетом, что и альдрин и изодрин (II), однако отсутствие атомов хлора совершенно лишает его инсектицидных свойств *.

Двойная связь в бициклогептановой системе хорошо идентифицируется путем получения аддуктов с фенилазидом [9]. Диэндометиленгекса-

* Токсилогическое исследование провел в НИУИФ Е. Ф. Гранин.

гидронафталин энергично реагирует с фенилазидом, присоединяя его по обеим двойным связям:

$$\text{(I)} + 2C_6H_5N_3 \longrightarrow \text{(V)}$$

или

$$\text{(V)} \xrightarrow{CH_3COOH} \text{(VI)}$$

(3) (4)

Образующийся аддукт ди-(гидротриазол) (V), подобно другим гидротриазолам бициклогептанового ряда [10], при действии уксусной кислоты или других кислых агентов легко отщепляет 4 атома азота и превращается в соответствующий ди-(этиленимин) (VI).

Гидрированием диэндометиленгексагидронафталина был получен 1,4,5,8-диэндометилендекалин (VII), углеводород с т. пл. 36,0—36,5° и приятным камфарным запахом.

$$\text{(I)} \xrightarrow{2H_2} \text{(VII)}$$

(2)

По своим свойствам (VII) оказался идентичным с диэндометилендекалином, который ранее получил Альдер с сотрудниками [11] следующим образом:

$$\ldots \longrightarrow \ldots{-CHO} \longrightarrow \ldots{-CHO} \longrightarrow \ldots{=O} \longrightarrow \text{(VII)}$$

Диэндометиленгексагидронафталин и диэндометилендекалин могут существовать теоретически в виде трех пространственных изомеров: экзо-экзо, экзо-эндо и эндо-эндо. Однако углеводороды (I) и (VII), полученные нами, и диэндометилендекалин, который синтезировал Альдер, имеют одну конфигурацию и являются, по-видимому, стерически однородными; однако действительная конфигурация этих углеводородов до сих пор неизвестна.

Для спектров комбинационного рассеяния рассматриваемых углеводородов (I) и (VII) чрезвычайно характерно то, что большинство линий необычно резки и интенсивны, диффузных линий почти нет. Это обстоятельство, вероятно, обусловлено жесткостью конфигураций молекул. Обращает на себя внимание значительное сходство спектров диэндометиленгексагидронафталина (I) и бицикло-(2,2,1)гептена-2(III) (табл. 2)

и спектров диэндометилендекалина (VII) и бицикло-(2,2,1)гептана (табл. 3) [12], особенно в области выше 800 *см*$^{-1}$. Приведенные в таблицах частоты линий бициклогептена и бициклогептана характерны также для некоторых их моноалкилзамещенных, причем часть линий первого имеется и в спектре циклопентена [13]. Можно, следовательно, утверждать, что в спектре такой сравнительно сложной молекулы, как (I), также проявляется более простой структурный элемент — пятичленное кольцо. Этот факт, так же как и тот, что спектры изученных углеводородов сходны со спектрами бициклов, промежуточных по сложности между ними и гомологами циклопентена, достоин внимания, поскольку обычно спектры конденсированных систем, как правило, мало похожи на спектры отдельных колец (ср., например, бензол с нафталином или циклогексан с декалином).

Таблица 2

Сравнение характерных линий спектров комбинационного рассеяния диэндометилен гексагидронафталина и бицикло-(2,2,1)-гептена-2

Диэндометиленгексагидронафталин (I)		Бицикло-(2,2,1) гептен-2 (III) [12]	
частоты Δν в *см*$^{-1}$	интенсивность *I*	частоты Δν в *см*$^{-1}$	интенсивность *I*
425	(250)	385	(18)*
		477	(54)
892	(43)	903	(70)*
903	(70)		
926	(140)	938	(100)
960	(135)	965	(68)*
1092	(150)	1091	(76)*
1109	(76)	1114	(46)
1130	(130)	1126	(80)
1298	(14)	1297	(13)*

* Линии спектра циклопентена [13].

Линия спектра диэндометиленгексагидронафталина (I), отвечающая валентному колебанию двойной связи, лежит в области 1570 *см*$^{-1}$, т. е. там же, где и соответствующие линии бицикло-(2,2,1)гептена-I и некоторых его гомологов [12]. Однако в рассматриваемом спектре эта линия представляет собой дублет — 1564 и 1570 *см*$^{-1}$, компоненты которого приблизительно одинаково интенсивны. Является ли наличие двух линий результатом расщепления частоты связанных колебаний двух связей C=C или эти линии принадлежат различным (двум или более) конформациям молекулы исследуемого соединения — сказать трудно.

Таблица 3

Сравнение характерных линий спектров комбинационного рассеяния диэндометилендекалина и бицикло-(2,2,1)гептана

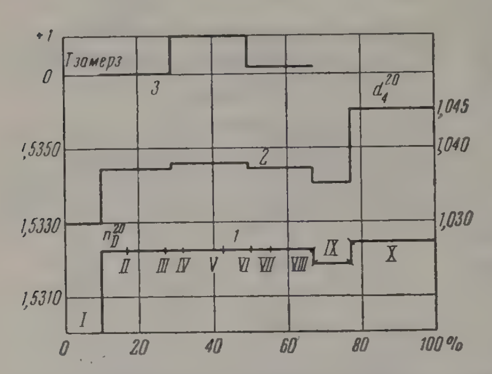
Диэндометилендекалин (VII)		Бицикло-(2,2,1) гептан [12]	
частоты Δν в *см*$^{-1}$	интенсивность *I*	частоты Δν в *см*$^{-1}$	интенсивность *I*
873	(74)	872	(140)
918	(250)	922	(130)
1107	(82)	1117	(30)
		1126	(90)
1133	(56)	1139	(20)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация бицикло-(2,2,1) гептадиена-2,5 (IV) с циклопентадиеном. В автоклав объемом 250 *мл* было загружено 13,3 *г* (0,144 *М*) бициклогептадиена (IV) и 7,4 *г* (0,112*М*) свежеперегнанного циклопентадиена, и автоклав нагрет при температуре 175° в течение 4,5 час. Выгружено 19,8 *г* продуктов, которые при перегонке разделились на следующие фракции:

Номер фракции	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	Вес в *г*	n_D^{20}
I	До 86/752	1,3	1,4521
II	86—93/752	5,5	1,4720
III	66—80(10)	1,8	1,5188
IV	80—85(10)	3,8	1,5321
V	85—107(10)	0,2	1,5408
Остаток		4,4	

Фракция II представляет собой непрореагировавший (IV). Фракция III — димер циклопентадиена. Фракция IV представляет собой диэндометиленгексагидронафталин (I), выход которого на взятый в реакцию циклопентадиен составил 21,5%. Считая на прореагировавший (IV), выход (I) составил 41%. Для выделения (I) в более чистом виде продукт, полученный из нескольких опытов, был объединен и перегнан в вакууме на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Было взято на разгонку 81,3 *г* углеводорода с n_D^{20} 1,5309. Результаты разгонки представлены в табл. 4 и на фиг. 1. На фиг. 1 по оси абсцисс отложена доля отогнанного дистиллата (в вес. %), а по оси ординат для кривой *1* — показатель преломления, для кривой *2* — удельный вес и для кривой *3* — температура замерзания. Кривая температур кипения не приводится, так как небольшие колебания давления в процессе разгонки на колонке в вакууме вызывали колебания температуры кипения, что делает кривую температур кипения нехарактерной.



Фиг. 1. Константы фракций диэндометиленгексагидронафталина

Полученный после перегонки на колонке диэндометиленгексагидронафталин (фракции II—VIII) имеет следующие свойства: т. кип. 74,8° (6 *мм*); 217° (760 *мм*); т. зам. +1°; n_D^{20} 1,5322; d_4^{20} 1,0374.

Таблица 4

Результаты разгонки диэндометиленгексагидронафталина

Номер фракции	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. зам. в °С	Количество в *г*
I	68,5—70,7(5)	1,5299	1,0298	<—40	7,0
II	От 70,7°/5 до 74,8°/6	1,5322	1,0369	—0,5—+0,5	4,5
III		1,5322	1,0368		9,1
IV		1,5322	—*	+1,0	2,1
V		1,5322	1,0374		7,1
VI		1,5322	1,0374		4,9
VII		1,5322	1,0371	0+0,2	3,5
VIII		1,5322	1,0369		7,1
IX		1,5318	1,0352		7,2
X*		1,5324	1,0455		16,2
Остаток		смола			7,9
Потери					4,7

* Фракция X была отобрана при значительном перегреве насадки колонки для более полного выделения из колбы перегоняемого вещества.

Найдено *MR* 47,33. $C_{12}H_{14}$ 2 F. Вычислено *MR* 47,88. Найдено *M* (криоскопически в бензоле) 157,5; 157,2. $C_{12}H_{14}$. Вычислено *M* 158,2. Найдено: С 91,00; 91,23; Н 9,09; 8,89%. $C_{12}H_{14}$. Вычислено: С 91,10; Н 8,90%.

Взаимодействие диэндометиленгексагидронафталина (I) с фенилазидом. Фенилазид был получен действием нитрита натрия на фенилгидразин в присутствии соляной кислоты [14]. 0,8 *г* диэндометиленгексагидронафталина смешивают с 1,8 *г* фенилазида. Через 5—10 мин.

наступает саморазогревание смеси, а затем и кристаллизация. Полученный ди-(гидротриазол) (V) очищался путем кипячения с ацетоном (2 раза), так как он нерастворим в эфире, спирте, ацетоне, этилацетате, хлороформе. Выход 1,4 *г*, 70% от теорет.; т. пл. 227—228° (с разлож.). Найдено: C 72,17; 72,33; H 6,02; 6,01; N 22,08; 22,27%. $C_{24}H_{24}N_6$. Вычислено: C 72,71; H 6,09; N 21,20%.

При попытке перекристаллизовать этот ди-(гидротриазол) из ацетонитрила произошло отщепление четырех атомов азота и образовался ди-(этиленимин) (VI). Последний также получается при обработке ди-(гидротриазола) уксусной кислотой. Ди-(этиленимин) хорошо перекристаллизовывается из этилацетата; т. пл. 223—224°. Найдено: C 84,22; 84,35; H 7,09; 7,09; N 8,70; 8,71%. $C_{24}H_{24}N_2$. Вычислено: C 84,68; H 7,09; N 8,23%.

Гидрирование диэндометиленгексагидронафталина (I). 10,0 *г* углеводорода с т. пл. 0—2° в растворе циклогексана (30 *мл*) гидрировались на холоду в присутствии 0,7 *г* Pt на угле. Поглотилось 2,8 *л* водорода (760 *мм*, 20°); по теории должно было поглотиться 2,83 *л* (760 *мм*, 20°). Растворитель был отогнан, после чего продукт гидрирования был перегнан из колбы. Получена фракция с т. кип. 114,0—114,5° (20 *мм*) в количестве 8,8 *г;* т. пл. 36,0—36,5° (из этилового спирта). Найдено: C 88,86; 88,87; H 11,08; 11,07%. $C_{12}H_{18}$. Вычислено: C 88,84; H 11,16%. Литературные данные [11]: т. пл. 36—37°.

Спектры комбинационного рассеяния изучались по методике, описанной в [15]. После значения частот в скобках приведены интенсивности в шкале, в которой интенсивность в максимуме линии циклогексана $\Delta\nu$ 802 $см^{-1}$ равна 250. Дополнительные обозначения для характеристики линий: ш — широкая; р — резкая; фон — линия расположена на фоне значительной интенсивности; дв.— двойная.

1,4,5,8-Диэндометилен-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталин. $\Delta\nu$: 136(12), 195(4), 234(26), 287(2), 310(96), 338(3), 385(2), 425(220), 503(22), 554(46), 640(13), 682(70), 709(7), 737(14), 759(17), 798(47), 807(15), 825(5), 844(16), 892(43), 903(70), 926(140, р), 960(135), 992(36), 1017 (41), 1051(36), 1092(150, р), 1109(76, р), 1130(130, р), 1171(1), 1203(31, р), 1214(50), 1248(34), 1269(4), 1298(14), 1320(5), 1353(9), 1380(3, ш), 1444(5, фон), 1459(38), 1481(3, ш), 1540(4, ш), 1564(130), 1570(130), 2865(70, р), 2886(30), 2905(80), 2915(100 ш), 2935(170), 2966(540 ш), 3038(50), 3060(360), 3137(40).

1,4,5,8-Диэндометилендекалин $\Delta\nu$: 171(4), 232(17), 327(72), 381(4, ш), 417(39, ш), 479(3), 501(10), 555(35), 581(1), 645(1), 722(66), 742(1), 787(23), 817(46), 838(12), 873(74, дв.), 918(250), 933(29), 946(33), 956(10), 986(96), 1025(27), 1036(48), 1056(64), 1107(82), 1133(56), 1141(29), 1175(48), 1192(33), 1211(18), 1225(29), 1248(2), 1268(15), 1284(20), 1301(13), 1327(8), 1347(18), 1375(2), 1449(54), 1458(58), 1474(3), 1493(17,ш), 2870(190), 2886(150), 2910(100), 2930(300), 2948(600), 2963(500), 2992(50).

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован 1, 4, 5, 8-диэндометилен-1, 4, 4а, 5, 8, 8а-гексагидронафталин диеновой конденсацией циклопентадиена с бицикло-(2,2,1) гептадиеном; этот же углеводород выделен в качестве побочного продукта при получении бицикло-(2,2,1)гептадиена-2,5 конденсацией циклопентадиена с ацетиленом. Получены производные этого углеводорода: соответственный ди-(гидротриазол) и ди-(этиленимин).

2. Гидрированием диэндометиленгексагидронафталина получен 1,4,5,8-диэндометилендекалин.

3. Изучены спектры комбинационного рассеяния полученных углеводородов и показано значительное их сходство со спектрами, соответственно бицикло-(2,2,1)гептена-2 и бицикло-(2,2,1)гептана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Chirtel, W. M. Halper, пат. ФРГ 937050, 29.12.1955; РЖХим, № 5, 16830, П (1957).
2. L. M. Joshel, L. W. Butz, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3350 (1941).
3. G. Calingaert, H. Soroos, H. Shapiro, Industr. and Engng. Chem. **36**, 1055 (1944).
4. А. Ф. Платэ и И. Л. Сафонова, Докл. АН СССР **105**, 989 (1955).
5. L. Schmerling, пат США 2524086; Chem. Abstrs. **45**, 375 (1951).
6. J. Hyman, Бельг. пат. 498176 15.I.1951; Chem. Abstrs. **49**, 372a (1955).
7. J. Hyman, Австрал. пат. 154903 11.II.1954; РЖХим., № 10, 30272, П (1956).
8. А. Ф. Платэ и М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 741.
9. K. Alder, G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 (1931).
10. K. Alder, G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 (1933).
11. K. Alder, E. Windemuth, Ber. **71**, 2409 (1938).
12. В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Физич. сборник 3(8). Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, Изд. Львовского ун-та, 1957, стр. 59.
13. С. В. Маркова, П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия, т. 1, 1956, стр. 41.
14. Синтезы органических препаратов, т. 3, И. Л., 1949, стр. 433.
15. В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Оптика и спектроскопия, т. 2, 1957, стр. 562.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

С. Р. СЕРГИЕНКО, И. А. НОЖКИНА и Л. С. МАЙОРОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ПУТЕМ КОМБИНИРОВАНИЯ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЕРЕГОНКИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Методы разделения смесей высокомолекулярных органических соединений приобретают все большее научное и практическое значение. Чем сложнее смесь, тем труднее становится задача ее разделения. Обычно, как правило, ставится задача не выделения индивидуальных соединений из смеси, а разделения последней на близкие по химическому строению группы соединений, не сильно различающиеся между собой по молекулярным весам. Без такого упрощения состава сложных смесей высокомолекулярных органических соединений трудно подойти к решению вопроса об их химическом строении. Предварительное разделение таких смесей на сравнительно однородные группы веществ становится в настоящее время весьма важной, а нередко и решающей стадией подготовки такого сырья к его химической переработке.

В основу разделения таких смесей положено два принципа: а) разделение, основанное на использовании резкого различия в строении молекул, входящих в состав подлежащей разделению многокомпонентной системы, или, как принято определять этот принцип,— деление по типам молекул; б) деление сложных смесей высокомолекулярных соединений на фракции по размерам их молекул.

К первой группе методов разделения относятся: хроматография, термодиффузия, избирательное действие растворителей и т. д. Эффективное разделение смесей при помощи этих методов достигается тем легче и успешнее,чем более резко различаются компоненты смеси по своему химическому строению, при сравнительной близости их молекулярных весов. Такие методы, как центрифугирование, молекулярная перегонка, дробное осаждение и некоторые другие, составляют вторую группу и применяются для разделения компонентов высокомолекулярных смесей по размерам молекул или по молекулярным весам. Эффект от применения этих методов бывает тем выше, чем больше различие в молекулярных весах, составляющих разделяемые смеси.

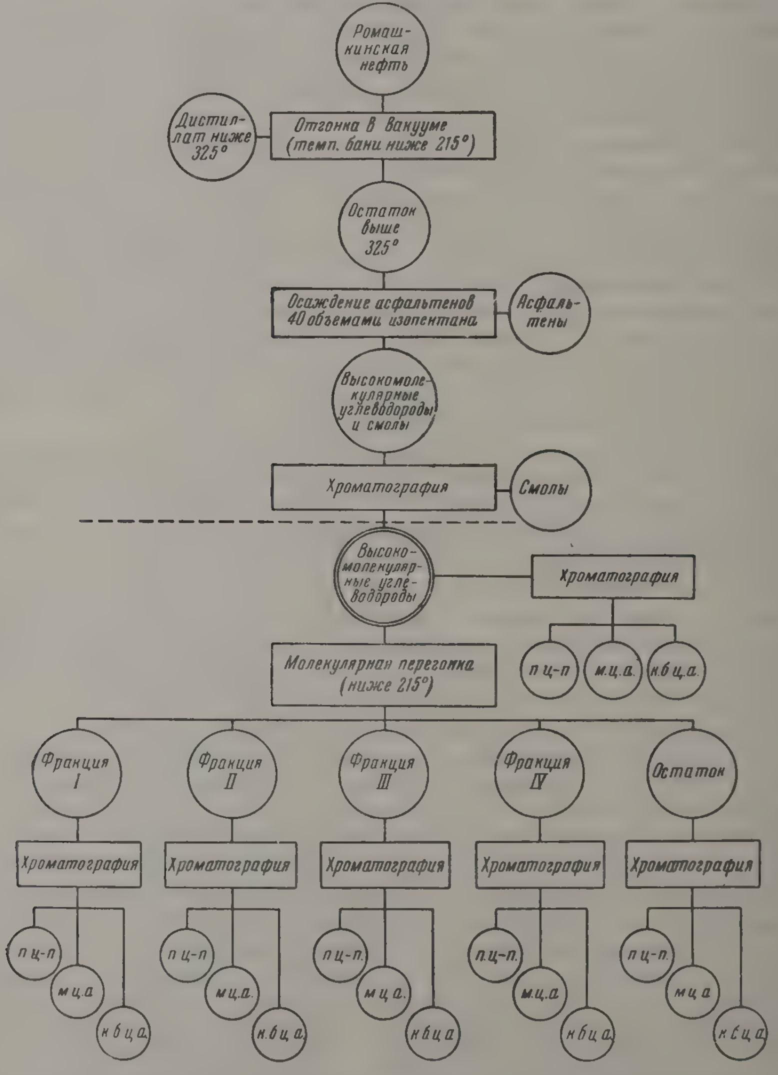
В случае высокомолекулярных соединений нефти мы имеем дело с многокомпонентными смесями, в которых отдельные составляющие различаются между собой как по размерам молекул, так и по типу их химического строения, однако оба эти различия сильно перекрываются наличием значительного количества соединений промежуточного типа. В этом случае рассчитывать на значительный успех можно лишь при комбинировании методов разделения обоих типов, т. е. при чередовании методов разделения по типу и по размеру молекул. В зависимости от степени сложности и разнородности компонентов, составляющих смесь, приходится менять не только набор методов, применяемых для разделения, но также и последовательность их использования. Так, например, полностью гидрированное нефтяное масло более эффективно делится методом хроматографии, чем термодиффузии [1], тогда как для отделения содержащихся в нефти сернистых соединений от углеводородной

части эффективней оказывается комбинация хроматографии и термодиффузии [2].

В наших исследованиях успешно использовался метод хроматографии на силикагеле для отделения смолистой части нефтей от высокомолекулярных углеводородов, а также для дальнейшего разделения как смол, так и углеводородов на группы более близких по составу и строению веществ [3]. В настоящем исследовании было использовано сочетание хроматографии и молекулярной перегонки для разделения на возможно более однородные фракции высокомолекулярной части нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята высокомолекулярная часть ромашкинской нефти, кипящая выше 325°, освобожденная от смолисто-асфальтеновой части. Чтобы избежать термического разложения более высокомолекулярных компонентов нефти в процессе отгонки легкой части, выкипающей ниже 325°, отгонка велась с применением вакуума,



Фиг. 1. Схема выделения высокомолекулярных соединений из нефти и разделение ее на узкие фракции

что позволило ограничиться нагреванием нефти не выше 215°. Не превышала 215° и температура жидкости в кубе аппарата для молекулярной перегонки. На фиг. 1 приведена общая схема выделения высокомолекулярной части из нефти (верхняя часть схемы, отделенная горизонтальной пунктирной линией) и разделения ее на узкие группы более однородных по химической природе веществ путем последовательного применения методов молекулярной перегонки и хроматографии (нижняя часть схемы).

Высокомолекулярная часть ромашкинской нефти, подвергавшаяся молекулярной перегонке, характеризуется следующими свойствами и составом: выкипает в пределах 325—625°; d_4^{20} 0,9050; n_D^{20} 1,5082; **мол. вес** 451; содержание серы* 1,78%. Хроматографический анализ показал, что в исходном материале парафино-циклопарафиновые углеводороды составляли 39%, а ароматические 59%. Гомологи бензола и нафталина в ароматической части содержались в практически равных количествах (52,5 и 47,5% соответственно).

Если принять, что в сернистых соединениях содержится не более одного атома серы, то общее содержание их составит более 18%. Из того факта, что во фракциях парафино-циклопарафиновых углеводородов сера совсем отсутствовала, следует, что сернистые соединения полностью сосредоточены в ароматической части, в которой они содержатся в количестве 30%.

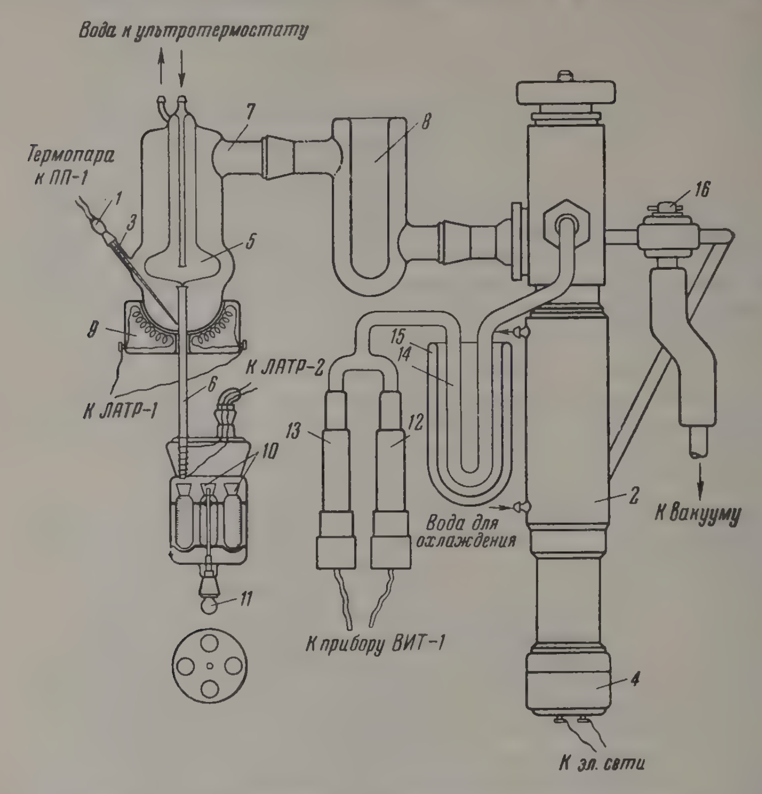
Молекулярная перегонка велась на аппарате кубового типа, сконструированного и изготовленного на экспериментальном заводе Института нефти АН СССР при консультации авторов. Аппарат для молекулярной перегонки состоит из следующих основных частей: обогреваемого куба, в котором происходит «свободное испарение» молекул перегоняемой смеси, конденсатора, на котором конденсируются молекулы, испарившиеся с поверхности смеси, загруженной в куб, батареи приемников, в которые поступают продукты, накапливающиеся на поверхности конденсатора, охлаждаемой ловушки для улавливания летучих продуктов, не сконденсировавшихся на поверхности конденсатора, пароструйного масляного насоса (диффузионного насоса), насоса для создания предварительного разрежения, а также измерительных приборов. Перегонка велась при разрежении, равном $1 \cdot 10^4$ *мм* и температуре отбора последней фракции не выше 215°. Однократная загрузка вещества в куб аппарата для молекулярной перегонки составляла 25—30 *г*, продолжительность перегонки 5—6 час. При перегонке отбирались 4 фракции, приблизительно равные по количеству, а остаток в кубе составлял пятую фракцию. Конструкция аппарата и схема его работы показаны на фиг. 2.

Перед загрузкой вещества в аппарат смазывались все шлифы, и система проверялась на герметичность при вакууме порядка $1 \cdot 10^{-5}$ *мм*. Убедившись, что герметичность аппарата удовлетворительна, снимался вакуум, открывался колпак термопары *1* и через боковой патрубок *3* при помощи воронки вносилось 34—35 *мм* предварительно взвешенной, подлежащей перегонке смеси. После этого патрубок закрывался пробкой с термопарой и проводилась дегазация загрузки; для этого кубик подогревался электропечью *9* до температуры 60—70°, при постепенном снижении давления до $1 \cdot 10^{-2}$ *мм*; температура конденсатора *5*, соединенного с ультратермостатом, поддерживалась при этом так же, как и при отборе фракции I — 20°.

После проведения дегазации поворотом трехходового крана *16* включали пароструйный масляный насос *2*, обогреваемый электропечью *4*, добивались вакуума порядка $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* и начинали медленно

* Определение содержания серы во всех исследованных продуктах производилось методом двойного сожжения, согласно инструкции [4].

повышать температуру перегоняемой жидкости при помощи автотрансформатора ЛАТР-I, поддерживая скорость перегонки ~3 капель в минуту. Наиболее легкие фракции, испарившись с поверхности жидкости, конденсировались на поверхности конденсатора *5* и затем стекали через



Фиг. 2. Схема аппарата для молекулярной перегонки

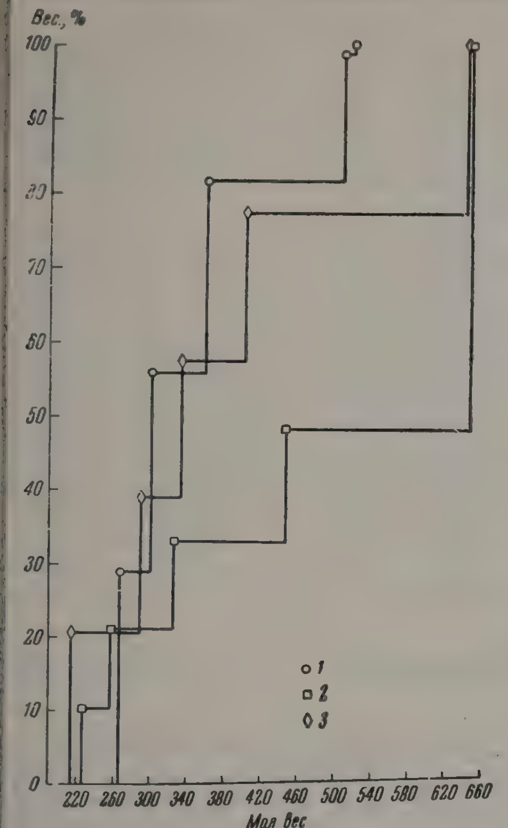
переходную трубку *6* в пробирку приемника *10*. Поворотом нижней пробки *11*, насаженной на стержень, на котором укреплен круг, несущий 4 градуированные пробирки, последовательно подводили очередную пробирку под переточную трубку, соединенную с конденсатором.

Таблица 1

Характеристика фракций, полученных при молекулярной перегонке

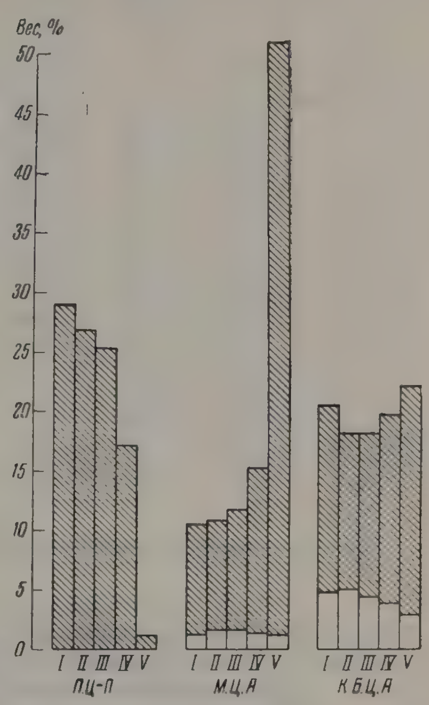
Продукт	Содержание в вес. %	Молекулярный вес	d_4^{20}	n_D^{20}	Содержание серы в вес. %	Содержание сернистых соединений в %
Исходная смесь углеводородов	100,0	351	0,9050	1,5082	1,78	19,5
Фракция I молекулярных перегонок	20,2	254	0,8876	1,4972	1,46	11,7
Фракция II молекулярных перегонок	19,1	306	0,8935	1,5010	1,56	14,9
Фракция III молекулярных перегонок	18,0	383	0,9047	1,5082	1,60	18,7
Фракция IV молекулярных перегонок	18,7	485	0,9138	1,5110	1,59	24,1
Остатки от молекулярных перегонок	23,8	736	0,9272	1,5148	1,73	35,2
Потери	0,2	—	—	—	—	—

После отбора фракции I в первую пробирку температура конденсатора повышалась до 30° и начинался отбор перегоняемого продукта во вторую пробирку. При отборе третьей фракции температура конденсатора повышалась до 40°, а при отборе четвертой фракции — до 50°. Такое постепенное повышение температуры конденсатора вызывалось необходимостью обеспечить возможно более полный и быстрый отвод сконденсировавшихся фракций с поверхности конденсатора в приемники, учитывая, что вязкость фракций резко возрастает, а текучесть снижается с повышением молекулярных весов.



Фиг. 3. Распределение различных групп углеводородов по фракциям в зависимости от их молекулярного веса

1 — парафины и циклопарафины; *2* — моноциклическая ароматика; *3* — конденсированная бициклическая ароматика



Фиг. 4. Распределение различных групп углеводородов по фракциям молекулярной перегонки и содержание в них серы:

Заштриховано распределение различных групп углеводородов по фракциям в вес. %; ☐ — содержание серы в вес. %

Между диффузионным насосом и отводом в верхней части перегонного куба *7* ставилась ловушка *8*, наполняемая жидким азотом. Измерение вакуума производилось прибором ВИТ-1, снабженным термопарной лампой ЛТ-4М *12* и ионизационной лампой МТ-2 *13*. Непосредственно перед лампами располагалась ловушка *14*, которая погружалась в дьюар *15* с жидким азотом.

Максимальная температура перегонки (конец перегонки) доходила до 215°, после чего электропечь выключалась и отставлялась, а остатку от перегонки давали время остыть до температуры 80—90°. После этого снимался вакуум и остаток сливался через боковой патрубок *3*; аппарат несколько раз промывали бензолом, который впоследствии отгонялся на водяной бане, а продукт, доведенный до постоянного веса, присоединялся к остатку от перегонки. Потери при перегонке не превышали 0,3—0,4%. В ловушке ничего не конденсировалось.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие порядок количествен-

Структурно-групповой состав и свойства фракций высокомолекулярных углеводородов, ра

Продукт*		Молекулярный вес	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание серы в вес. %	Содержание сернистых соединений в вес. %	
						на отдельную группу углеводородов	на фракцию, в среднем без учета смол, образовавшихся при хроматографии
Исходный продукт	п. ц. п.	295	1,4708	0,8468	Нет	Нет	
	м. ц. а.	390	1,5066	0,9097	1,44	17,5	18,2
	к. б. ц. а.	338	1,5623	0,9878	4,19	44,2	
Фракция I молекулярной перегонки	п. ц. п.	269	1,4582	0,8280	Следы	Нет	
	м. ц. а.	236	1,5069	0,9057	1,32	9,7	10,7
	к. б. ц. а.	217	1,5739	0,9989	4,97	33,7	
Фракция II молекулярной перегонки	п. ц. п.	302	1,4647	0,8395	Нет	Нет	
	м. ц. а.	261	1,5137	0,9186	1,75	14,3	15,1
	к. б. ц. а.	292	1,5794	1,0110	5,18	47,3	
Фракция III молекулярной перегонки	п. ц. п.	360	1,4737	0,8465	Нет	Нет	
	м. ц. а.	328	1,5150	0,9240	1,70	17,4	16,3
	к. б. ц. а.	335	1.5688	0,9983	4,55	47,7	
Фракция IV молекулярной перегонки	п. ц. п.	505	1,4761	0,8623	Нет	Нет	
	м. ц. а.	450	1,5072	0,9121	1,42	20,0	21,5
	к. б. ц. а.	404	1,5598	0,9875	4,00	50,5	
Остаток молекулярной перегонки	п. ц. п.	516	—	—	—	—	
	м. ц. а.	642	1,5071	0,9128	1,33	26,7	30,8
	к. б. ц. а.	641	1,5458	0,9689	2,98	59,7	

* п. ц. п. — парафино-циклопарафиновые углеводороды; м. ц. а. — моноциклоарома

ного распределения смеси высокомолекулярных соединений нефти по фракциям при молекулярной перегонке, и свойства полученных фракций. В результате проведенных на этом аппарате 18 перегонок было разогнано 511 *г* высокомолекулярных углеводородов ромашкинской нефти. Отдельные фракции довольно сильно различались по молекулярным весам (от 254 до 650). По содержанию серы полученные при молекулярной перегонке фракции были весьма близки и мало отличались от исходной смеси. Каждая из полученных при молекулярных перегонках фракция была подвергнута затем хроматографическому разделению на активированном крупнопористом силикагеле (АСК). Результаты хроматографического разделения сырья и каждой фракции молекулярной перегонки приведены в табл. 2.

Применение молекулярной перегонки позволило осуществить значительно более глубокое разделение сложной смеси высокомолекулярных углеводородов нефти по размерам молекул в условиях, исключающих химические изменения разделяемого материала. Дальнейшее разделение полученных фракций методом хроматографии, т. е. разделение по типам молекул, оказалось весьма эффективным и позволило установить ряд общих закономерностей в распределении различных структурных типов углеводородов и сернистых соединений в высокомолекулярной части ромашкинской нефти в зависимости от размеров молекул (см. табл. 2 и фиг. 3, 4). Оказалось, что более 80% всех содержавшихся в исходной смеси парафино-циклопарафиновых углеводородов сосредоточено в первых трех фракциях, в которых они составляют 50%. В молекулах этих соединений содержится от 1 до 2 циклопарафиновых колец и совсем не содержится серы.

Таблица 2

...полученных при комбинировании молекулярной перегонки и хроматографического ...ения

Выход в вес. % на взятый продукт для адсорбц. анализа	Распределение различных групп углеводородов по фракциям в вес. %	Структурно-групповой анализ						
		количество колец			содержание С-атомов в %			
		общее $K_о$	ароматических K_A	циклопарафиновых K_H	циклических % C_K	ароматических % C_A	циклопарафиновых % C_H	парафиновых % $C_п$
39,0		1,4	0,3	1,1	34,3	8,2	26,1	65,7
31,0		2,3	1,0	1,3	40,7	19,5	21,2	59,3
28,0		3,5	2,0	1,5	65,1	40,7	24,4	34,9
50,0	29,1	1,1	—	1,1	30,9	0,8	30,1	69,1
21,0	10,6	1,8	0,7	1,1	54,2	23,8	30,4	45,8
26,0	20,8	2,8	1,6	1,2	82,5	53,1	29,4	17,5
51,0	27,0	1,2	0,1	1,1	30,1	3,8	26,3	69,9
23,0	10,8	1,9	0,8	1,1	53,3	24,6	28,7	46,7
25,0	18,4	3,7	1,9	1,8	78,5	44,4	34,1	21,5
48,0	25,5	1,5	0,5	1,0	32,2	10,7	21,5	67,8
25,0	11,9	2,3	1,0	1,3	48,8	23,5	25,4	51,2
25,0	18,4	3,8	2,0	1,8	70,5	41,0	29,5	29,5
34,0	17,2	2,1	0,8	1,3	28,1	13,0	15,1	71,9
34,0	15,3	2,5	0,9	1,6	38,9	16,6	22,2	61,2
29,0	10,0	4,1	2,1	2,0	62,8	35,5	27,3	37,2
1,4	1,2	—	—	—	—	—	—	—
71,0	51,4	3,2	1,1	2,1	37,1	13,9	23,2	62,9
20,0	22,4	5,1	2,6	2,5	48,6	26,9	21,7	51,4

...тические углеводороды; к. б. ц. а. — конденсированные бициклоароматические углеводороды.

Основная часть (51,4%) моноциклоароматических углеводородов сосредоточена в остатке, т. е. в самой высокомолекулярной части исходной смеси. Эта фракция на 71% состоит из моноциклических углеводородов со средним молекулярным весом 642. Остальная часть моноциклоароматических углеводородов равномерно распределена между остальными четырьмя фракциями. Общее содержание колец в моноциклоароматических углеводородах, выделенных из разных фракций, колеблется ~2 (от 1,8 до 2,5), причем на долю ароматических приходится одно кольцо, что служит доказательством того, что соединения эти являются высокомолекулярными гомологами бензола. На долю циклических структур приходится 37—55% всего углеродного скелета. Содержание серы в них колеблется в сравнительно узких пределах (1,33—1,75%) и отвечает содержанию сернистых соединений приблизительно в количестве от 9,7 до 26,7%.

Соединения, содержащие в своей молекуле конденсированные ароматические ядра, равномерно распределяются по всем фракциям. Общее количество колец в них (фракции II—IV) составляет ~4; из них на долю ароматических приходится 2 кольца, что указывает на то, что соединения эти относятся к гомологам нафталина. Несколько отклоняются первая (общее количество колец 2,8, ароматических — 1,6) и последняя (общее количество колец 5,1, в том числе ароматических — 2,6) фракции. Доля циклических структур в углеродном скелете этих соединений непрерывно снижается от первой (82,5%) к последней (48,6%) фракции. В соединениях, содержащих в молекуле конденсированные ароматические ядра, сконцентрирована большая часть сернистых соединений — в этих фракциях серусодержащие соединения составляют от 33,7 до 59,7%.

ВЫВОДЫ

1. Показана высокая эффективность комбинированного метода молекулярной перегонки и хроматографии для разделения смесей высокомолекулярных соединений нефти на основные структурные группы соединений с близкими молекулярными весами.

2. Моноциклоароматические соединения характеризуются наиболее высокими молекулярными весами и при молекулярной перегонке концентрируются в последней фракции, тогда как парафино-циклопарафины концентрируются в первых двух фракциях.

3. Сернистые соединения концентрируются в бициклоароматических соединениях, что свидетельствует о том, что основная часть серы высокомолекулярных соединений нефти входит в состав бициклоароматических структурных групп.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
28.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Smith, Discussion Faraday Soc. 7, 248 (1949).
2. C. J. Thompson, H. J. Coleman, H. T. Rall, H. M. Smith, Analit. Chem. 27, № 2, 175 (1955).
3. С. Р. Сергиенко и А. А. Михновская, Докл. АН СССР 41, 103 (1953); Труды Ин-та нефти АН СССР 10, 181 (1957).
4. Н. П. Волынский, Г. Д. Гальперн и И. К. Чудаков, Определение общего содержания серы в нефтях и нефтепродуктах, Ин-т нефти АН СССР, заказное издание (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Н. И. ШУЙКИН и Л. К. КАШКОВСКАЯ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬГЛИНОЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

За последние годы появилось сравнительно много работ [1—5], в которых указывается на применение металлических катализаторов в превращениях циклогексана и моноалкилциклогексанов при повышенных температурах и давлениях водорода. В присутствии металлических катализаторов при 370—460° и повышенных давлениях водорода идут главным образом реакции их дегидрогенизации до соответствующего ароматического углеводорода, а также изомеризация с сжатием цикла и образованием алкилциклопентанов. Кроме того, одним из нас [2,3,5] было замечено, что дегидрирование метилциклогексана при 460° и 20 *атм* давления водорода в контакте с рядом металлов восьмой группы сопровождается деметилированием с образованием циклогексана и бензола, а также метилированием образующегося толуола, по-видимому, возникающими при этом метиленовыми радикалами с образованием ксилолов. В литературе мы не нашли работ по превращениям диметилциклогексанов в присутствии металлических катализаторов при повышенном давлении водорода.

В ранее опубликованной работе [6] нами были представлены результаты исследования превращений индивидуальных углеводородов в условиях повышенных температур и давлений водорода. Продолжая эти исследования, мы решили изучить поведение изомерных диметилциклогексанов в условиях повышенных температуры и давлений водорода в контакте с никельглиноземным катализатором (10% Ni). В результате проведенной работы было установлено, что основной реакцией при катализе изомерных диметилциклогексанов является реакция дегидрогенизации, причем при снижении давления водорода с 50 до 25 *атм* глубина ее увеличивается. Наряду с этой реакцией идет гидрогенолиз боковых групп с образованием метилциклогексана и циклогексана, а также толуола и бензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные диметилциклогексаны были получены гидрированием соответствующих ксилолов в автоклаве при 170—180° в контакте с Ni-Ренея; свойства их после перегонки на колонке эффективностью 70 теоретических тарелок представлены в табл. 1.

Все опыты проводились на 10%-ном никельглиноземном катализаторе при 460° под давлением водорода 25 и 50 *атм* с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$ при молярном отношении $H_2 : HC = 5 : 1$ в установке проточного типа [7], позволяющей точно регулировать температуру, давление водорода, скорость проведения исходных углеводородов и поддерживать нужное соотношение водорода к исходному углеводороду. В каждый опыт мы брали 150 *мл* углеводорода, а для четкого фракционирования — 100 *мл* катализата.

Таблица 1

Свойства исходных диметилциклогексанов

Углеводород	Температура кипения в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка	Содержание в %	
					цис-формы	транс-формы
1,2-Диметилциклогексан	123—128,5(750)	1,4310	0,7859	43,2	85,0	15,0
1,3-Диметилциклогексан	119,5—122,5(743)	1,4238	0,7700	50,0	20	80
1,4-Диметилциклогексан	118,5—122,5(749)	1,4235	0,7699	48,2	60	40

Анализ катализатов осуществлялся путем аналитической разгонки на колонке эффективностью 42 теоретических тарелки. Фракции, содержащие цикланы, подвергались разделению методом хроматографической адсорбции на силикагеле. Ксилольные фракции анализировались методом, основанным на нитровании смеси ксилолов [8] с последующим весовым определением *m*-ксилола после кристаллизации из ацетона его тринитропроизводного, а *p*-ксилола — после кристаллизации из этилового спирта его 2,3- и 2,6-динитропроизводных. Кроме того, фракции анализировались методом комбинационного рассеяния и снятием ультрафиолетовых спектров. Газ анализировался в аппарате Орса — Лунге и хроматермографическим методом [9].

Катализ 1,2-диметилциклогексана. Результаты, полученные при катализе 1,2-диметилциклогексана, приведены в табл. 2.

Из представленных в табл. 2 данных следует, что основным направлением превращений 1,2-диметилциклогексана в принятых условиях является дегидрогенизация его до *o*-ксилола. Наряду с этой реакцией происходит деметилирование боковых групп с образованием толуола и бензола, с одной стороны, и метилциклогексана и циклогексана — с другой.

Фракция с т. кип. 79,5—80,5° (747 *мм*), опыты 1 и 2, была подвергнута хроматографической адсорбции на силикагеле; при этом из нее была выделена нафтеновая часть с т. кип. 79,5—80° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4263; d_4^{20}0,7787; анил. т. 31,1, которая дала спектр комбинационного рассеяния циклогексана. Ароматическая часть этой фракции целиком состояла из бензола. Из фракции с т. кип. 100—109,2° (747 *мм*), полученной в опытах 1 и 2, адсорбцией на силикагеле был удален толуол. Оптическим анализом было обнаружено, что в состав деароматизированной части этой фракции, которая выкипала в узких пределах 100—101° (750 *мм*), входит главным образом метилциклогексан. Кроме того, в этих условиях происходит частичная изомеризация 1,2-диметилциклогексана в 1,1-диметилциклогексан. Во фракции с т. кип. 122—129° (747 *мм*), выделенной из катализата, опыт 2, с n_D^{20} 1,4285; d_4^{20}0,7802 и анил. т. 46,0 методом комбинационного рассеяния было найдено 20% 1,1-диметилциклогексана и 80% непрореагировавшего 1,2-диметилциклогексана. В этих же условиях в небольшой степени идет изомеризация образующегося *o*-ксилола в *m*- и *p*-ксилолы. Соединенная фракция с т. кип. 137—142° из катализатов опытов 1 и 2 с n_D^{20} 1,5030 и d_4^{20} 0,8746, анализировалась методом, основанном на нитровании ксилолов. При этом было обнаружено 80% *o*-ксилола, 10% *p*-ксилола и 10% *m*-ксилола. Вероятно, в принятых нами условиях идет также образование алканов. Головные фракции катализатов из опытов 1 и 2 с т. кип. 51—79,5° (747 *мм*) имели n_D^{20} 1,3865 и d_4^{20} 0,6816. При сопоставлении их свойств с литературными данными [10] можно предположить, что в их состав входят изомерные гексаны и, возможно, разветвленные алканы состава C_7. Газ во всех опытах состоял из метана и водорода.

Основные превращения 1,2-диметилциклогексана в контакте с 10%-ным никельглиноземным катализатором можно представить следующей схемой:

Катализ 1,3-диметилциклогексана. Свойства катализатов 1,3-диметилциклогексана представлены в табл. 3. Как видно из представленных в табл. 3 данных, основными продуктами превращений 1,3-диметилциклогексана являются *m*-ксилол, толуол и бензол. Таким образом, в принятых условиях, как и в опытах с 1,2-диметилциклогексаном, преобладают реакции дегидрогенизации и гидрогенолиза метильных групп. Следует заметить, что при давлении 25 *атм* водорода образуется большое количество толуола (32,3% на катализат) и бензола (31,6% на катализат). Значительно в меньшей степени идет деметилирование с образованием метилциклогексана и циклогексана.

Фракции, содержащие цикланы, анализировались точно так же, как и соответствующие фракции, полученные при катализе 1,2-диметилциклогексана. В соединенной фракции с т. кип. 138—138,5° (743 *мм*) катализата из опытов 1 и 2 с n_D^{20} 1,4972 и d_4^{20} 0,8641 был найден только *m*-ксилол. Из этого следует, что при превращениях 1,3-диметилциклогексана в контакте с никельглиноземным катализатором изомеризации образующегося *m*-ксилола не наблюдается. Это наблюдение согласуется с результатами катализа *m*-ксилола в тех же условиях, проведенного нами ранее [11]. В цитированной работе показано, что ксилольная фракция состояла целиком из *m*-ксилола. Газ во всех опытах состоял из метана и водорода.

Полученные результаты дают основание для построения следующей схемы превращений 1,3-диметилциклогексана.

Таблица 2

Свойства катализатов 1,2-диметилциклогексана

Номер опыта	Давление H_2 в *атм*	Выход жидкого катализата в вес. %	Свойства катализата: n_D^{20}	d_4^{20}	Дегидрогенизация в % (на катализат)	Состав катализата в вес. %: бензол	толуол	*o*-ксилол	*m*-ксилол	*p*-ксилол	циклогексан	метилциклогексан	1,1-диметилциклогексан	неизмен. 1,2-диметилциклогексан
1	25	89,2	1,4918	0,8573	90,7	10,0	17,0	62,7	0,5	0,5	3,0	5,0	—	1,0
2	50	85,9	1,4705	0,8274	68,0	7,0	12,0	46,4	1,4	1,2	4,5	10,0	2,0	15,0

Катализ 1,4-диметилциклогексана. Свойства катализатов 1,4-диметилциклогексана представлены в табл. 4. Из представленных в табл. 4 данных видно, что и при катализе 1,4-диметилциклогексана в основном идут реакции дегидрогенизации и гидрогенолиза метильных групп с

Таблица 3

Свойства катализатов 1,3-диметилциклогексана

Номер опыта	Давление H_2 в *атм*	Выход жидкого катализата в вес. %	Свойства катализата		Дегидрогенизация в % (на катализат)	Состав катализата в вес. %					
			n_D^{20}	d_4^{20}		бензол	толуол	циклогексан	метилциклогексан	*m*-ксилол	неизмен. 1,3-диметилциклогексан
1	25	82,1	1,4906	0,8577	90,5	31,6	32,3	3,7	4,8	26,6	1,0
2	50	90,0	1,4760	0,8382	76,0	15,0	25,7	8,0	11,0	35,1	5,0

Таблица 4

Свойства катализатов 1,4-диметилциклогексана

Номер опыта	Давление H_2 в *атм*	Выход жидкого катализата в вес. %	Свойства катализата		Дегидрогенизация в % (на катализат)	Состав катализата в вес. %					
			n_D^{20}	d_4^{20}		бензол	толуол	*p*-ксилол	циклогексан	метилциклогексан	неизмен. 1,4-диметилциклогексан
1	25	89,8	1,4830	0,8617	83,0	6,5	35,9	40,6	2,0	4,0	11,0
2	50	89,4	1,4720	0,8307	71,2	6,9	31,1	39,2	3,5	4,9	10,0

образованием большого количества толуола (31—36% на катализат). По сравнению с 1,3-диметилциклогексаном в данном случае в значительно меньшей степени идет деметилирование до бензола.

Фракции, выделенные из катализатов, полученных в опытах 1 и 2, содержащие наряду с ароматическими нафтеновые углеводороды, подвергались хроматографической адсорбции на силикагеле и спектроскопическому анализу. В результате их исследования установлено, что они содержат метилциклогексан и циклогексан. При превращениях 1,4-диметилциклогексана на никельглиноземном катализаторе изомеризации образующегося *p*-ксилола также не происходит. Соединенная фракция с т.

кип. 137—138° катализатов опытов 1 и 2 с n_D^{20} 1,4958 и d_4^{20} 0,8611 состояла целиком из *p*-ксилола. Газ во всех опытах состоял из метана и водорода.

Схема превращений 1,4-диметилциклогексана:

$$\text{1,4-диметилциклогексан} \longrightarrow \text{p-ксилол}$$
$$\downarrow H_2,\ -CH_4 \qquad\qquad \downarrow H_2,\ -CH_4$$
$$\text{метилциклогексан} \longrightarrow \text{толуол}$$
$$\downarrow H_2,\ -CH_4 \qquad\qquad \downarrow H_2,\ -CH_4$$
$$\text{циклогексан} \longrightarrow \text{бензол}$$

Оптический анализ выполнялся Ю. П. Егоровым, за что авторы выражают ему благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические превращения 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов в контакте с 10%-ным никельглиноземным катализатором при 460° и давлениях водорода 25 и 50 *атм.*

2. Основной реакцией превращений исследованных диметилциклогексанов является их дегидрогенизация в соответствующие ксилолы, глубина которой уменьшается с увеличением давления водорода.

3. Наряду с дегидрогенизацией идет гидрогенолиз метильных групп с образованием, с одной стороны, толуола и бензола, а с другой — метилциклогексана и циклогексана.

4. При катализе 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов в принятых условиях образуется от 32 до 36% толуола на катализат. Превращения 1,3-диметилциклогексана идут еще глубже и сопровождаются образованием ~30% бензола в катализате.

Институт органической химии
Академии наук СССР
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
23.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Haensel, G. R. Donaldson, Industr. and Eng. Chem. **43**, 2102 (1951).
2. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 269.
3. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Н. Г. Бердникова, Докл. АН СССР **89**, 1029 (1953).
4. F. G. Ciapetta, J. R. Hunter, Industr. and Engng. Chem. **45**, 147 (1953).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 501.
6. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Л. К. Кашковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 353.
7. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 1067.
8. Mlodecka, J. Przem. Chem. **11**, 315 (1953); РЖХим. 19609 (1956).
9. Н. М. Туркельтауб, Н. В. Поршнева и О. А. Канчеева, Заводск. лаборатория **22**, 735 (1956).
10. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. Гостоптехиздат, 1953.
11. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Л. К. Кашковская, Изв. АН СССР Отд. хим. н. **1959**, 308.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Е. А. ТИМОФЕЕВА, Н. И. ШУЙКИН, Т. П. ДОБРЫНИНА, Г. С. ПЕТРЯЕВА и Ю. Н. ПЛОТНИКОВ

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОХРОМОВЫХ И АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Известно, что лучшими катализаторами для реакции дегидрогенизации газообразных алканов являются алюмохромовые [1,2]. Применение этих катализаторов с целью получения бутенов из н.бутана освоено в промышленном масштабе [1—3]. Исследования последних лет как наши, так и других ученых [4] показали также, что алюмохромовые катализаторы являются активными и для дегидрирования н.пентана и изопентана. Однако дегидрирование алканов, содержащих в молекуле шесть и более углеродных атомов, сопровождается ароматизацией их [5], причем из алканов нормального строения, как правило, получается гораздо больше ароматических углеводородов, чем непредельных.

Для реакции дегидрогенизации углеводородов состава C_4—C_5 алюмохромовые катализаторы обычно употребляются с добавками окислов других металлов. Для этой цели чаще всего применяется окись калия, вводимая в виде KOH [6], или термически разлагаемых солей калия $K_2Cr_2O_7$[7] и K_2CO_3 [8]. До сих пор окончательно не выяснено влияние добавки окиси калия к алюмохромовому катализатору на дегидрирование углеводородов. Любарский и Ермакова [9], например, считают, что присутствие в окиси алюминия окисей щелочных металлов оказывает вредное действие на термическую устойчивость алюмохромового катализатора в реакции дегидрогенизации н.бутана, а также усиливает углеотложение.

Существует много способов приготовления алюмохромовых катализаторов, которые описаны как в цитируемых выше обзорах [1, 2, 5], так и в многочисленной патентной литературе. Мы поставили перед собой задачу — выяснить влияние способа приготовления алюмохромовых и алюмохромокалиевых катализаторов на их активность и устойчивость в реакциях дегидрирования изопентана, н.гексана и циклогексана. При этом нас также интересовала возможность изменять соотношение образующихся в процессе катализа н.гексана непредельных и ароматических углеводородов в сторону увеличения содержания непредельных и уменьшения ароматических углеводородов при помощи варьирования способа приготовления катализаторов. Для разрешения поставленной задачи было приготовлено различными способами 8 образцов алюмохромокалиевого катализатора состава Al_2O_3 — 90,7 мол. %, Cr_2O_3 — 5,6 мол. % и K_2O — 3,7 мол. %, два алюмохромовых катализатора без K_2O с таким же соотношением Al_2O_3 и Cr_2O_3, как и в алюмохромокалиевых. В присутствии этих катализаторов были изучены в одинаковых условиях превращения изопентана, н.гексана и циклогексана. Кроме того, превращения этих углеводородов исследовались на Al_2O_3, $Al_2O_3+K_2O$ и Cr_2O_3 для выяснения роли

отдельных компонентов, а также термические превращения углеводородов (над кварцем).

В результате проведенной работы показано, что исследованные способы приготовления алюмохромокалиевых катализаторов по-разному влияют на их активность и устойчивость в интересующих нас реакциях. Активность и устойчивость алюмохромовых катализаторов изменяется от введения в их состав K_2O. Установлена также принципиальная возможность изменять соотношение между образующимися из н.гексана непредельными и ароматическими углеводородами, применяя катализаторы, приготовленные различными способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

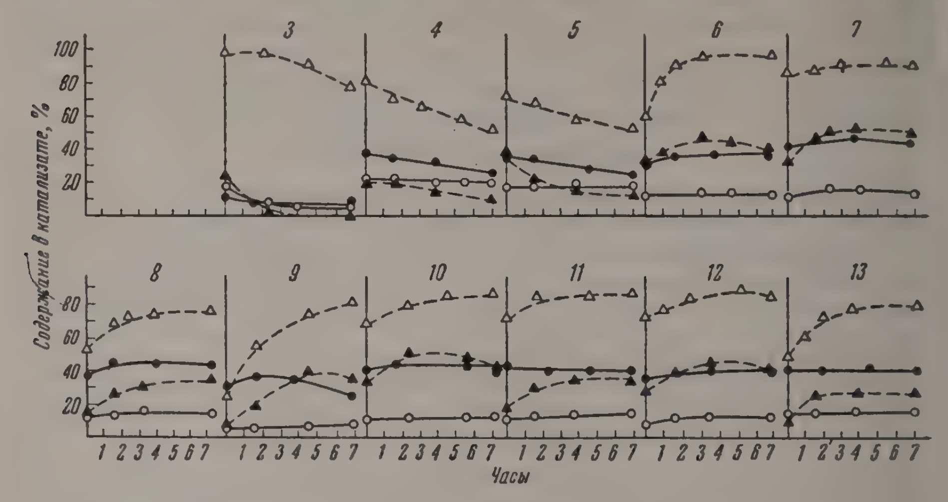
Катализаторы. Для приготовления катализаторов методом пропитывания употреблялась окись алюминия в виде кусочков размером 2—4 *мм*, прокаленная при 500° в течение 2 час. После пропитки окиси алюминия растворами солей хрома и калия катализаторы в течение суток оставались на воздухе, затем нагревались в сушильном шкафу при 150° 24 часа и в муфельной печи при 500° 10 час. Таким путем были приготовлены катализаторы 2, 4, 6, 7, 8, 10, 11 и 13. Катализаторы 5 и 9 готовились совместным осаждением 10%-ным аммиаком из 1 *M* растворов солей алюминия и хрома. Катализатор 12 получался из продажной окиси алюминия, бихромата аммония и карбоната калия; окись хрома — разложением бихромата аммония при нагревании. Все катализаторы после термической обработки в сушильном шкафу и в муфельной печи нагревались в каталитической печи в токе воздуха при 700° в течение 10 час. Сформованные катализаторы 3, 5, 9 и 12 представляли собой таблетки диаметром 4 *мм* и высотой 2 *мм*.

Таким образом, в работе были применены следующие катализаторы: 1) Al_2O_3 — продажная активированная; 2) $Al_2O_3+K_2O$ (96,1 : 3,9 мол. %). Катализатор получен пропитыванием окиси алюминия раствором KNO_3; 3) Cr_2O_3 — получена прокаливанием бихромата аммония и последующим таблетированием; 4) $Al_2O_3+Cr_2O_3$ (94,2 : 5,8 мол. %). Окись алюминия пропитывалась раствором бихромата аммония; 5) $Al_2O_3+Cr_2O_3$ (94,2 : : 5,8 мол. %). Осажденный катализатор; 6) $Al_2O_3+Cr_2O_3+K_2O$ (90,7 : : 5,6 : 3,7 мол. %). Окись алюминия пропитывалась раствором солей бихромата калия и аммония. В ранее выполненных наших работах [4, 10] применялся этот катализатор. Все остальные катализаторы имели такой же состав, что и катализатор 6; 7) катализатор готовился пропитыванием окиси алюминия раствором солей KNO_3 и $(NH_4)_2Cr_2O_7$; 8) пропитывание окиси алюминия производилось раствором солей $Cr(NO_3)_3$ и KNO_3; 9) к высушенному порошку катализатора 5 был прибавлен KNO_3 в сухом виде. Полученная смесь тщательно растиралась в ступке и затем формовалась в таблетки; 10) такой же катализатор, что и 7, только вместо KNO_3 был взят K_2CO_3; 11) катализатор такой же, как 10, только вместо K_2CO_3 был взят KOH; 12) смесь солей $Cr(NO_3)_3$ и K_2CO_3 и продажной окиси алюминия с небольшим количеством воды растиралась в ступке в течение 20 час. до получения однородной массы. После высушивания катализатор формовался в таблетки; 13) для пропитки окиси алюминия были взяты хромовый ангидрид и поташ.

Исходные углеводороды. Изопентан, н.гексан и циклогексан предварительно обрабатывались концентрированной серной кислотой и после промывания водой и высушивания хлористым кальцием перегонялись над натрием на колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки. После этого углеводороды имели константы, совпадающие с литературными данными [11].

Методика проведения опытов. Контактирование углеводородов проводилось при атмосферном давлении при 500° с объемной скоростью 0,5 $час^{-1}$. Количество катализатора в трубке составляло 30 *мл*. Перед

каждым опытом после нагревания катализатора до нужной температуры воздух из системы вытеснялся азотом. Затем для активации катализатора и заполнения системы продуктами реакции в трубку из шприц-бюретки с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$ вводилось 7 *мл* соответствующего углеводорода, и сразу же без перерыва начинался опыт, в котором



Фиг. 1. Содержание непредельных (● — из изопентана; ○ — из н.гексана) и ароматических (▲ — из н. гексана и Δ — из циклогексана) углеводородов в зависимости от продолжительности работы катализаторов:
3 — Cr_2O_3; *4* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (осажд.); *5* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (пропит.); *6* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ [$(NH_4)_2Cr_2O_7$ и $K_2Cr_2O_7$]; *7* — то же, вместо $K_2Cr_2O_7$ — KNO_3; *8* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ [$Cr(NO_3)_3$ и KNO_3]; *9* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ (осажд.); *10* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ [$(NH_4)_2Cr_2O_7 + K_2CO_3$]; *11* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O \cdot$ $\cdot$[$(NH_4)_2Cr_2O_7 + KOH$]; *12* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ (растир. влаж. солей); *13* — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ ($CrO_3 + K_2CO_3$)

во всех случаях над катализатором пропускался углеводород в количестве 100 *мл*.

После каждого опыта катализаторы регенерировались в токе воздуха при 700° в течение 5—6 час. В одних и тех же условиях проводились параллельные опыты, результаты которых, как правило, хорошо совпадали. Продукты реакции анализировались так же, как и в предыдущих наших работах [4, 10]. Содержание ароматических углеводородов в катализатах циклогексана определялось по коэффициенту рефракции. Для выяснения зависимости активности катализатора от времени проведения реакции в пределах всего 7-часового опыта анализировались отдельные порции катализата, соответствующие 10 *мл* исходного углеводорода. В табл. 1 представлены данные, характеризующие состав жидких катализатов и газов, полученных при контактировании 100 *мл* углеводородов с различными катализаторами. На фиг. 1 изображена зависимость активности катализаторов в реакциях дегидрирования изопентана, н.гексана и циклогексана, а также дегидроциклизации н.гексана от продолжительности работы катализаторов. В табл. 2 приведены выходы непредельных и ароматических углеводородов на пропущенный и на разложенный исходный углеводород, а также удельные поверхности катализаторов [12].

Как видно из данных табл. 1 и 2, исследованные способы приготовления катализаторов меньше всего влияют на реакцию дегидрогенизации изопентана. В самом деле, выходы изопентенов из изопентана на всех алюмохромокалиевых катализаторах (6—13), кроме совместно

Таблица 1

Свойства жидких катализатов и газов

Номер катализатора	Углеводород	Выход жидкого катализата в %	n_D^{20}	Содержание в катализате в вес. %		Колич. газа в л (НТД)	Состав газа в об. %		
				непредельных* углеводородов	ароматических углеводородов		H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
Кварц	Изопентан	90,6	1,3435	6,7	—	2,850	12,7	22,5	64,8
	н.Гексан	73,8	1,3740	10,5	Следы	12,100	5,0	50,0	45,0
	Циклогексан	95,0	1,4250	3,8	»	0,910	47,0	29,2	23,8
1	Изопентан	95,4	1,3540	1,8	—	0,630	68,1	7,6	24,3
	н.Гексан	96,0	1,3745	1,8	Следы	0,650	87,0	8,0	5,0
	Циклогексан	96,6	1,4305	9,5	8,0	8,850	79,5	3,2	17,3
2	Изопентан	92,7	1,3530	2,1	—	0,380	34,3	31,0	34,7
	н.Гексан	92,3	1,3745	1,8	1,0	0,660	10,8	34,4	54,8
	Циклогексан	96,2	1,4255	1,0	—	0,200	15,5	10,7	73,8
3	Изопентан	96,5	1,3550	7,3	—	1,640	85,0	2,6	12,4
	н.Гексан	94,9	1,3800	6,8	4,0	5,710	80,1	7,2	12,7
	Циклогексан	77,0	1,4910	Следы	90,4	56,760	100,0	—	—
4	Изопентан	90,9	1,3638	31,0 (1,2)	—	10,810	85,5	1,0	13,5
	н.Гексан	86,9	1,3950	22,6	16,0	18,270	90,6	0,4	9,0
	Циклогексан	82,7	1,4650	Следы	61,0	42,640	96,2	0,5	3,3
5	Изопентан	88,2	1,3625	30,5 (0,3)	—	11,220	83,1	1,5	15,4
	н.Гексан	84,8	1,4000	18,6	19,8	21,220	85,2	2,4	12,4
	Циклогексан	86,1	1,4640	2,3	59,8	45,080	97,0	0,0	3,0
6	Изопентан	94,5	1,3655	38,8 (1,3)	—	9,050	88,0	0,7	11,3
	н.Гексан	86,8	1,4220	13,7	42,6	34,400	95,0	0,6	4,4
	Циклогексан	83,5	1,4900	Следы	89,3	57,380	99,0	0,3	0,7
7	Изопентан	91,2	1,3665	39,3 (1,2)	—	12,840	86,7	2,0	11,3
	н.Гексан	83,1	1,4315	10,9	46,0	37,090	92,8	1,2	6,0
	Циклогексан	81,4	1,4890	Следы	88,2	55,900	99,0	0,4	0,6
8	Изопентан	94,2	1,3660	41,0 (1,5)	—	11,280	89,0	0,9	10,1
	н.Гексан	82,6	1,4110	14,4	34,0	29,420	90,6	1,2	8,2
	Циклогексан	84,4	1,4730	1,1	70,6	46,740	96,6	1,1	2,3
9	Изопентан	87,9	1,3645	31,8 (1,2)	—	11,070	86,7	2,0	11,3
	н.Гексан	87,0	1,4052	5,7	27,6	25,320	92,8	1,2	6,0
	Циклогексан	87,7	1,4675	Следы	64,2	43,230	98,8	1,2	0,0
10	Изопентан	92,1	1,3660	40,2 (1,9)	—	10,140	91,1	0,0	8,9
	н.Гексан	80,2	1,4260	13,3	42,4	38,700	96,2	0,0	3,8
	Циклогексан	84,2	1,4800	Следы	78,4	51,500	98,7	1,3	0,0
11	Изопентан	92,5	1,3660	39,3 (1,4)	—	10,160	87,8	1,3	10,9
	н.Гексан	86,7	1,4122	13,6	32,6	28,640	93,5	1,2	5,3
	Циклогексан	74,5	1,4860	0,8	85,0	54,520	98,2	0,0	1,8
12	Изопентан	92,1	1,3665	41,0 (0,4)	—	10,800	90,0	1,9	8,1
	н.Гексан	84,9	1,4210	13,1	45,8	30,270	93,9	3,5	2,6
	Циклогексан	83,8	1,4832	Следы	82,0	52,280	98,7	1,3	0,0
13	Изопентан	94,6	1,3660	39,7 (1,5)	—	10,510	88,5	0,0	11,5
	н.Гексан	85,8	1,4090	15,4	25,6	27,910	91,0	2,0	7,0
	Циклогексан	80,3	1,4780	1,8	76,2	46,870	98,8	1,2	0,0

* Содержание непредельных углеводородов в катализатах н.гексана и циклогексана, а также в катализатах изопентана, полученных над кварцем и на катализаторах 1, 2 и 3, приведено в расчете на моноолефины состава C_6 и C_5 без учета возможно образовавшихся диенов и газообразных непредельных; в остальных катализатах изопентана содержание изопентенов и изопрена (в скобках) дано раздельно.

осажденного 9, независимо от способа приготовления и введения K_2O, колеблются в пределах 38—41% на пропущенный углеводород. На катализаторе 9 этот выход равен 29%. Однако способ приготовления алюмохромокалиевых катализаторов и способ введения K_2O значитель-

Таблица 2

Выходы продуктов дегидрогенизации и дегидроциклизации на пропущенный и разложенный углеводсрод (вес. %)

Номер катализатора	Удельная поверхность в $м^2/г$	Непредельные (считая на моноолефины)				Бензол				Отношение выходов непредельных и ароматических на пропущенный гексан
		из изопентана		из н.гексана		из н.гексана		из циклогексана		
		на пропущенный	на разложенный	на пропущенный	на разложенный	на пропущенный	на разложенный	на пропущенный	на разложенный	
Кварц	—	6,0	39,0	7,7	22,7	Следы		Следы		3,00
1	129	1,7	27,0	1,7	30,0	Следы		7,7	38,0	1,70
2	148	1,9	20,7	1,7	18,1	Следы		Следы		1,70
3	18	7,0	67,0	6,5	42,3	3,8	24,7	69,6	75,2	1,71
4	154	29,5	76,4	19,6	42,1	13,9	30,0	50,4	74,5	1,41
5	220	27,3	69,8	15,8	33,4	16,8	35,5	51,5	76,4	0,94
6	143	38,2	87,5	11,9	19,2	37,0	59,6	74,6	81,9	0,32
7	144	38,6	81,5	9,1	14,2	38,2	59,6	77,8	80,7	0,24
8	149	40,8	87,6	11,9	20,7	28,1	49,0	59,6	78,3	0,42
9	171	29,2	70,7	5,0	12,0	24,0	57,2	56,3	82,1	0,21
10	131	39,1	83,2	10,7	16,6	34,0	53,0	66,0	80,7	0,32
11	129	37,9	83,5	11,9	22,1	28,3	53,0	63,3	70,8	0,48
12	150	38,2	83,0	11,1	17,1	38,9	59,8	68,7	80,9	0,29
13	153	39,3	88,0	13,2	26,7	22,0	44,9	61,2	74,4	0,60

но больше влияют на их дегидроциклизующую способность. Так, в присутствии катализаторов 6, 7, 10 и 12 выходы бензола из гексана равны 37—39% на пропущенный углеводород, тогда как на катализаторах 8, 9, 11 и 13 они падают до 24—28%.

Интересно, что выходы непредельных из н. гексана в присутствии всех алюмохромокалиевых катализаторов, кроме 9, независимо от выходов бензола, близки между собой и равны 9—13% на пропущенный гексан. На катализаторе 9 этот выход равен 5%. При дегидрогенизации циклогексана под воздействием алюмохромокалиевых катализаторов выходы бензола колеблются от 56 до 78%. Таким образом, влияние способа приготовления катализаторов на глубину протекания этой реакции сказывается еще более сильно, чем на их дегидроциклизующую активность.

При рассмотрении результатов, полученных на алюмохромовых катализаторах 4 и 5, с одной стороны, и на алюмохромокалиевых 6—13, с другой, видно, что добавление K_2O различными способами к алюмохромовым катализаторам, за исключением катализатора 9, оказывает благоприятное действие на увеличение выходов непредельных из изопентана (27—30% на пропущенный изопентан на алюмохромовых и 37—40% на алюмохромокалиевых) и бензола из н. гексана (14—17% и 22—38% соответственно) и из циклогексана (50—51% и 59—78%). Однако выходы непредельных из гексана под воздействием алюмохромовых катализаторов выше в 1,5—2 раза, чем под воздействием алюмохромокалиевых (16—20% на алюмохромовых и 9—13% на алюмохромокалиевых).

Результаты, полученные в присутствии алюмохромовых катализаторов без K_2O разных способов приготовления, близки между собой, хотя удельная поверхность их значительно отличается, например, поверхность катализатора 4 равна 154 *м²/г*, а катализатора 5 — 220 *м²/г*. Тем не менее на катализаторе 4, приготовленном пропиткой, отношение образующихся из н. гексана непредельных и ароматических углеводородов в 1,5 раза больше, чем над совместно осажденным. Катализат, полученный в присутствии контакта 4, содержал 23% непредельных и 16% ароматических углеводородов; разгонка его на колонке и анализ выделенных при этом фракций показал, что практически все непредельные состоят из углеводородов C_6. Вообще же отношение непредельных и ароматических углеводородов из н. гексана, как видно из данных табл. 2, зависит от способов приготовления катализаторов. Добавка K_2O к алюмохромовым катализаторам, введенная различными способами, оказывает благоприятное влияние на их устойчивость в реакциях дегидрогенизации изопентана и циклогексана, а также в реакции дегидроциклизации н. гексана, что ясно видно из фиг. 1. В самом деле, активность алюмохромовых катализаторов в течение опыта падает, а активность алюмохромокалиевых или остается постоянной, или даже возрастает, или проходит через максимум. Выходы непредельных углеводородов из н. гексана под воздействием всех катализаторов мало изменяются с течением времени в пределах опыта и не находятся в зависимости от выходов бензола.

Как видно, способы приготовления влияют на изменение удельной поверхности алюмохромокалиевых катализаторов, которая колеблется в пределах 129—171 *м²/г*. Изменение удельной поверхности, однако, мало отражается на активности и устойчивости катализаторов. Лишь один алюмохромокалиевый катализатор 9, приготовленный совместным осаждением гидроокисей алюминия и хрома, последующим смешением их с карбонатом калия и термическим разложением, оказался менее активным в реакциях дегидрогенизации изопентана и дегидроциклизации н. гексана, причем удельная поверхность его была наибольшей, а именно 171 *м²/г*. Остальные алюмохромокалиевые катализаторы имеют

меньшую поверхность (129—153 $м^2/г$) и в исследованных реакциях более активны, чем катализатор 9, независимо от ее величины. Следует отметить, что удельная поверхность катализаторов 10 и 11 практически такая же, как и у исходной окиси алюминия. У остальных катализаторов, приготовленных на основе продажной окиси алюминия (2, 4, 6, 7, 12 и 13), удельная поверхность выше, чем у окиси алюминия.

Как видно из табл. 1 и 2, из изопентана, н. гексана и циклогексана при 500° над кварцем получается от 4 до 10% непредельных углеводородов, причем выделившиеся в процессе катализа газы по сравнению с газами, которые образовались в большинстве других опытов, бедны водородом, а непредельных и метановых компонентов они содержат больше. Катализат, полученный на кварце, был разогнан на колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки. Полученные при этом фракции были проанализированы. Оказалось, что в катализате содержится 1% непредельных состава C_5 и 3% состава C_6. Выделившийся из катализата газ состоял на 95% из непредельных и 5% метановых углеводородов. Таким образом, в присутствии кварца н. гексан в сильной степени крекируется, при этом непредельных состава C_6 образуется всего 3%, а ароматических углеводородов — следы.

Окись алюминия является мало активным катализатором дегидрирования: из изопентана и н. гексана образуется 2% непредельных, из циклогексана 10%. Реакцию дегидроциклизации в исследуемых условиях окись алюминия практически не катализирует. Крекинг углеводородов в присутствии окиси алюминия идет в гораздо меньшей степени, чем под воздействием кварца. $Al_2O_3 + K_2O$ дал такие же результаты, что и одна окись алюминия по активности в реакции дегидрогенизации изопентана и н. гексана. Однако этот катализатор менее активен в реакции дегидрирования циклогексана. На фиг. 1 отсутствуют кривые для Al_2O_3 и $Al_2O_3 + K_2O$ по той причине, что все кривые параллельны оси абсцисс.

Окись хрома обладает низкой активностью в реакциях дегидрогенизации изопентана и н. гексана и высокой — для дегидрогенизации циклогексана, причем эта активность с течением времени падает. Вероятно, одной из причин низкой активности окиси хрома является экранирование поверхности, которая равна всего 18 $м^2/г$, продуктами уплотнения образующихся в процессе катализа непредельных углеводородов. Из циклогексана непредельных образуется гораздо меньше (следы), благодаря чему и активность катализатора в реакции ароматизации держится на более высоком уровне.

Обращает на себя внимание тот факт, что кривые дегидрогенизации и ароматизации, характеризующие активность большинства катализаторов, не являются параллельными между собой. Следовательно, скорости конкурирующих двух реакций изменяются неодинаково с течением времени. Это положение не согласуется с основной экспериментальной предпосылкой, на основании которой Стейнер [13] сделал заключение об идентичности активных центров в окисных катализаторах для реакций дегидрогенизации и дегидроциклизации алканов. Указанный исследователь считает, что эффект отравления снижает скорость дегидрогенизации примерно в той же степени, что и скорость дегидроциклизации.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние методов приготовления алюмохромовых и алюмохромокалиевых катализаторов на их дегидрирующую и дегидроциклизующую активность.

2. Исследованные методы приготовления катализаторов меньше всего влияют на протекание реакции дегидрогенизации изопентана. В реакции дегидроциклизации н. гексана эта зависимость проявляется в

более сильной степени. Еще больше зависит от способов приготовления катализаторов протекание реакции дегидрогенизации циклогексана.

3. Добавка K_2O в алюмохромовые катализаторы, независимо от способов ее введения, повышает их активность и стабильность в реакциях дегидрогенизации изопентана и циклогексана, а также в реакции дегидрогенизации н. гексана, и в то же время отрицательно влияет на повышение выходов непредельных углеводородов из н. гексана.

4. Из всех исследованных катализаторов лучшим с точки зрения получения максимальных выходов гексенов и минимальных выходов бензола является алюмохромовый катализатор, приготовленный пропитыванием окиси алюминия раствором бихромата аммония (23% непредельных и 16% бензола).

Институт органической химии
Академии наук СССР
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
3.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1 K. K. Kearby, Catalysis, vol. 3, Hydrogenation and Dehydrogenation, Edited by P. H. Emmet. Reinhold Publishing Corporation, N. J., 1955, стр. 453.
2. О. Б. Литвин и И. Л. Фридштейн, Хим. пром-сть, № 8, 38 (1955).
3. G. H. Hanson, H. L. Hays. Chem. Eng. Progr. **44**, 431 (1948).
4. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 952; Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук 1957, 875; Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин и Т. И. Мамедов, Тр. ин-та химии АзССР, Изд. АН АзССР, Баку, 1956, стр. 106; Б. А. Казанский, М. Н. Марушкин, О. Д. Стерлигов и А. П. Беленькая, Докл. АН СССР **117**, 619 (1957); Ю. А. Горин, А. А. Васильев и А. Н. Макашина, Хим. пром-сть, № 1, 1 (1958).
5. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М.— Л., 1948.
6. С. В. Татарский, К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, Нефт. хоз-во **24**, 52 (1946).
7. J. Burgin, H. Groll, R. M. Roberts, Nat. Pet. News **30**, R 432 (1938).
8. G. Jamazaki, Япон. пат. 156040, 15.IV.1943; Chem. Abstrs. **44**, 1125i (1950).
9. Г. Д. Любарский и С. К. Ермакова, Ж. физ. химии **31**, 2052 (1957).
10. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 896.
11. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
12. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.
13. A. Steiner, Disc. Faraday Soc., № 8, 264 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Х. М. МИНАЧЕВ и Д. А. КОНДРАТЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ТИОФЕНОМ В УСЛОВИЯХ РЕФОРМИНГА

СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТИОФЕНА

В настоящее время в литературе имеется обширный материал [1, 2], относящийся к отравлению катализаторов, применяемых в гидро- и дегидрогенизационных процессах, протекающих при атмосферном давлении. Многочисленными исследованиями [1—3] установлено, что для подавления активности катализаторов, и особенно таких, которые содержат металлы восьмой группы, требуется весьма малое количество контактного яда. Среди этих ядов для металлических катализаторов одним из наиболее сильных являются серусодержащие органические соединения. Токсичность последних для платинированного угля в условиях дегидрогенизационного катализа была обнаружена Зелинским с сотрудниками [4, 5], которые показали, что это явление обратимо, и дали схему механизма отравления и регенерации этих катализаторов.

Рубинштейн и Прибыткова [6, 7] при изучении влияния тиофена на Ni — MgO-катализаторы в реакциях дегидрогенизации циклогексана и гидрогенизации бензола установили, что катализаторы, обладающие большей дисперсностью, более устойчивы к действию яда. На основании изменения энергии активации дегидрогенизации циклогексана, в зависимости от количества введенного яда, авторы сделали вывод о механизме отравления катализаторов (в данном случае — хемосорбции) и о неоднородности их поверхности.

В работах одного из нас, совместно с Шуйкиным [8, 9], было исследовано отравление платины, отложенной на активированном угле, пористом стекле и силикагеле, и никеля, нанесенного на окись цинка и окись алюминия. В качестве ядов были использованы н. пропилмеркаптан, изоамилмеркаптан, тиофен, тиофан, диэтилсульфид, диизоамилсульфид, сероводород и сероуглерод. Опыты проводились в проточной системе при 280—300° в условиях дегидрогенизации циклогексана при атмосферном давлении. В результате этих исследований было установлено: 1) характер отравления катализаторов, а также способность их к регенерации зависят в основном от химической природы носителя; 2) структура сернистых соединений, которые в этих условиях превращаются в сероводород, мало влияет на скорость дезактивации катализаторов; 3) энергия активации дегидрогенизации циклогексана, как на свежеприготовленных, так и на отравленных катализаторах (за исключением никелевых), практически остается постоянной, тогда как значение предэкспоненциального члена уравнения Аррениуса падает в несколько раз по сравнению с его начальным значением; 4) рентгеноструктурный анализ как свежеприготовленных, так и отравленных платиновых катализаторов показал, что изменения фазового состава катализаторов при отравлении не происходит и что они содержат только кристаллическую фазу платины.

На основании полученных данных мы пришли к выводу, что отравление платиновых катализаторов протекает по механизму блокировки

активных центров, тогда как в случае $Ni - Al_2O_3$ — по хемосорбционному механизму, а в случае $Ni - ZnO$ — в результате изменения химической природы носителя за счет частичного образования ZnS, чем и объясняется значительная стабильность последнего катализатора по сравнению с $Ni - Al_2O_3$.

За последние годы все бо́льшее промышленное применение находит платина, отложенная на различных носителях (Al_2O_3, SiO_2 и $Al_2O_3 - SiO_2$), для переработки серусодержащих бензиновых и лигроиновых фракций как с целью производства концентратов ароматических углеводородов, так и с целью улучшения их октановых характеристик. Все эти процессы, под названием платформинг, катформинг, ультраформинг и т. п., проводятся при повышенном давлении водорода, температуре 450—510° и рециркуляции образующихся газов. В связи с тем, что в настоящее время более половины всей добываемой и перерабатываемой в Советском Союзе нефти приходится на сернистые нефти Волжско-Уральского месторождения, исследование отравления катализаторов серусодержащими соединениями в условиях, близких к промышленным, приобретает не только теоретический, но и значительный практический интерес.

В литературе имеется всего несколько работ, посвященных исследованию влияния серусодержащих соединений на платиновые катализаторы, работающие при повышенных температурах и давлениях водорода в установках проточного типа. Так, Хейнеманн с сотрудниками [10] исследовали влияние тиофена, фенилмеркаптана, н. бутилмеркаптана, диэтилсульфида и элементарной серы на глубину дегидрогенизации циклогексана и на образование бензола из метилциклопентана в присутствии платинового катализатора при 510°, 20 *атм* давления водорода и отношении углеводорода к водороду 1 : 4; объемная скорость подачи углеводородов, содержащих определенное количество сернистых соединений, составляла 6 час$^{-1}$. Опыты показали, что выход бензола в среднем уменьшается на 40%, если в реакцию вводится циклогексан с содержанием 0,5% серы. Приблизительно такое же уменьшение выхода бензола наблюдается в случае дегидроизомеризации метилциклопентана. Авторы установили, что все сернистые соединения превращаются в сероводород и что обессеривающая активность катализатора сохраняется даже при падении его дегидрирующей способности. Эти опыты подтвердили данные, которые были получены ранее другими авторами [4, 8]. Кроме того, в этой же работе было показано, что при сохранении прочих равных условий повышение общего давления водорода способствует сохранению активности катализатора. Сравнительно небольшой интервал концентраций серы и кратковременность опытов не позволили авторам установить зависимость активности катализатора от концентрации яда и от времени его работы.

Влияние концентрации серы и парциального давления водорода на активность и стабильность платинового катализатора при производстве ароматических углеводородов было исследовано Меерботом с сотрудниками [11]. Авторы показали, что при содержании в сырье 0,02% серы и 12,2 *атм* парциального давления водорода активность катализатора весьма быстро падает, тогда как при 15,6 *атм* и той же концентрации серы катализатор способен работать в течение длительного времени без существенного изменения своей активности. С другой стороны, концентрация серы 0,03% заметно подавляет ароматизирующую способность катализатора при 15,6 *атм*, но увеличение парциального давления водорода до 19 *атм* способствует сохранению активности катализатора даже при повышении концентрации серы до 0,05%. В работе Хеттингера и сотрудников [12] рассматривается влияние серы на дегидроциклизующую способность платинированной окиси алюминия. Авторы наблюдали значительное уменьшение выхода толуола при деги-

дроциклизации н. гептана, содержащего 0,8% серы при 482° и 13,6 *атм* давления водорода. В работе [13] изучалось влияние концентрации серы на скорость инактивации платинового катализатора при ароматизации бензиновой фракции. Так, при концентрации серы в сырье 0,01; 0,07 и 0,17% скорость падения активности была почти в десять раз быстрее при 0,17%, чем при 0,01% ее.

Предпринимая настоящее исследование по отравлению платинового катализатора в условиях реформинга, мы поставили перед собой следующие задачи: 1) установить зависимость ароматизирующей активности катализатора от концентрации тиофена в циклогексане при дегидрогенизации его в условиях реформинга и 2) выяснить возможность регенерации отравленных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

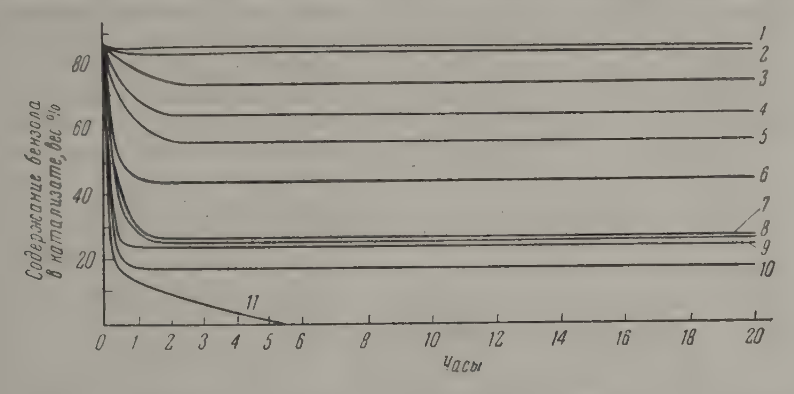
Катализатор готовился следующим образом. Гидрат окиси алюминия получается осаждением из 1*M* раствора нитрата алюминия 12%-ным водным аммиаком. Полученный гидрогель отмывался от ионов NO_3', отфильтровывался и сушился при 130—140° в течение 6—8 час. Затем полученная масса прокаливалась при 500° в течение 3—4 час., растиралась в порошок, который пропитывался раствором платинохлористоводородной кислоты, высушивался при 120—130° в течение 5—6 час. и затем таблетировался на специальном прессе в цилиндрики размером 3×4 *мм*. Полученный катализатор, содержащий 1% Pt, восстанавливался в токе электролитического водорода в течение 10 час. при 320—330°.

Циклогексан, предназначенный для проведения опытов, подвергался хроматографированию на силикагеле с целью удаления следов бензола и затем перегонялся на колонке эффективностью 15 теоретических тарелок. В качестве яда для отравления катализатора использовали тиофен. Выбор последнего обуславливался легкостью его качественного определения. Содержание тиофена в приготовленных смесях составляло 0,03; 0,37; 0,53; 0,79; 1,05; 2,10; 2,36; 3,85; 6,24; 9,33%.

Все опыты по дегидрогенизации циклогексана, содержащего различные количества контактного яда, проводились на установке проточного типа при температуре 450°, давлении водорода 20 *атм*, объемной скорости 2 $час^{-1}$ и $H_2:HC=5$. Продолжительность каждого опыта составляла 20 час. Контроль за активностью катализатора осуществляли по содержанию бензола в катализате, которое определяли рефрактометрически [14]. Полученные этим методом данные хорошо совпадали с результатами, полученными методом относительной дисперсии и сернокислотным методом. Для наблюдения за изменением активности катализатора во времени отбирали катализат через определенные промежутки времени в течение всего опыта. Так, первый отбор катализата производили через 10 мин. после начала опыта, а далее — через каждые 30 мин. в течение 2,5—3 час. Затем прекращали подачу сырья, небольшое количество катализатора отбирали для анализа и продолжали опыт, сливая катализат через каждые 2 часа. Одну часть катализатора, отобранного из реактора, использовали для рентгеноструктурного анализа, а другую — для определения серы.

Для улавливания сероводорода, образующегося в результате разложения тиофена, выходящий из установки газ пропускали последовательно через несколько склянок Тищенко, содержащих подкисленную уксусной кислотой смесь 10%-ных растворов ацетата натрия и азотнокислого цинка. В связи с тем, что значительная часть сероводорода растворялась в катализате, каждую порцию последнего встряхивали с вышеуказанной смесью. В результате почти весь выделяющийся сероводород был осажден в виде сульфида цинка, количество которого определяли йодометрически. В некоторых опытах газ, очищенный от

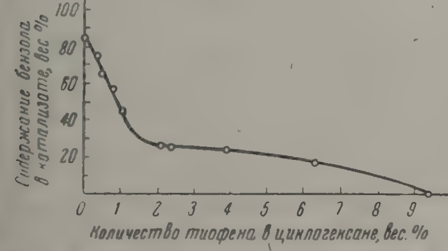
сероводорода, анализировали на приборе ВТИ-2. Каждую порцию катализата проверяли на содержание тиофена. В том случае, когда непревращенный тиофен попадал в катализат, его извлекали оттуда в виде тетраацетоксимеркурпроизводного [15]. Для этого окись ртути растворяли при нагревании в ледяной уксусной кислоте, раствор отфильтровывали и кипятили в течение 2 час. на водяной бане с катализатом, содержащим тиофен. Затем смесь промывали водой, отфильтровывали



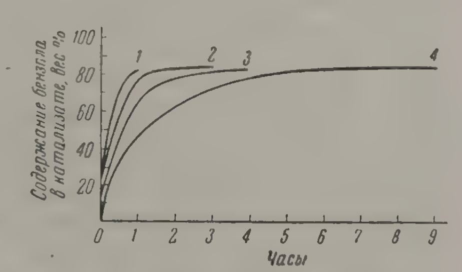
Фиг. 1. Изменение активности катализаторов во времени при дегидрогенизации циклогексана, с различным содержанием тиофена:
1 — 0%; *2* — 0,03%; *3* — 0,37%; *4* — 0,53%; *5* — 0,79%; *6* — 1,05%; *7* — 2,10%; *8* — 2,36%; *9* — 3,85%; *10* — 6,24% и *11* — 9,33% тиофена

на воронке Бюхнера и высушивали в сушильном шкафу при 120°. Опытами с искусственными смесями было установлено, что тиофен этим методом выделяется количественно.

Опытные данные, полученные в работе, представлены в таблице и на кривых фиг. 1—3.



Фиг. 2. Зависимость ароматизирующей способности 1%-ной Pt — Al_2O_3 от концентрации тиофена в циклогексане



Фиг. 3. Регенерация катализаторов, отравленных при дегидрогенизации циклогексана, содержащего тиофен:
1 — 2,36%; *2* — 3,85%; *3* — 6,24% и *4* — 9,33%; температура 450°; P_{H_2} = 20 *атм*; *v* = 2 час.$^{-1}$, H_2 : HC = 5 : 1

Из данных таблицы можно сделать следующий основной вывод: во всех опытах (кроме опыта 11) ароматизирующая активность катализатора уменьшается только в течение первых 1—2 час. работы, затем она стабилизируется и не зависит от продолжительности работы катализатора и, следовательно, от количества тиофена, проведенного над катализатором. Снижение активности катализатора в первый период его работы определяется содержанием яда в исходном циклогексане. Так, например (фиг. 1), при концентрации тиофена 0,03% активность катализатора практически не меняется. Увеличение содержания тиофена от 0,37 до 6,24% сопровождается уменьшением активности катализатора от 85,2 до 16,8%; для полного подавления активности его требуется более 9% тиофена.

Таблица

Изменение активности катализаторов при дегидрогенизации циклогексана с различным содержанием тиофена

($t = 450°$; $P_{H_2} = 20$ *атм*; $v = 2$ час$^{-1}$; $H_2 : HC = 5 : 1$)

Номер опыта	Концентрация тиофена в циклогексане в вес. %	Содержание бензола в катализате в % через: 10 мин.	30 мин.	1 час.	1,5 час.	2 час.	2,5 час.	3 час.	20 час.	Уменьшение ароматизирующей активности в % через 20 час. по сравнению с исходной	Качественная реакция на тиофен
1	0	86,0	86,0	—	85,8	85,0	84,8	—	85,2	—	—
2	0,03	—	—	—	—	83,7	84,4	—	84,3	1,1	Отрицательная
3	0,37	83,2	81,0	80,0	76,0	75,9	73,2	72,2	74,0	13,1	«
4	0,53	82,0	75,2	65,2	63,5	65,2	63,9	64,0	64,8	23,9	«
5	0,79	78,0	68,0	62,0	62,3	56,8	60,2	56,0	56,4	33,8	«
6	1,05	68,4	50,0	45,0	44,5	43,8	44,4	44,8	44,5	46,6	«
7	2,10	59,3	39,6	29,8	25,8	26,3	—	27,7	26,5	68,9	Положительная
8	2,36	59,0	39,2	29,0	25,3	25,8	25,8	—	25,9	69,6	«
9	3,85	54,6	25,4	25,0	24,0	25,8	22,2	25,6	24,4	71,4	«
10	6,24	37,5	19,8	14,8	18,4	18,2	—	16,8	16,8	80,3	«
11	9,33	16,4	14,6	12,2	10,5	8,2	—	4,1	0	100,0	«

Линейная зависимость активности катализатора от концентрации яда наблюдалась Мэкстедом [3] при отравлении металлических катализаторов (Pt, Ni) в условиях жидкофазного гидрирования непредельных соединений, причем эта зависимость сохранялась до полного подавления активности катализатора. В наших опытах подобная линейная зависимость имеет место только в области малых концентраций тиофена (до 1%). Дальнейшее увеличение содержания тиофена (от 1 до 6%) сопровождается менее резким уменьшением активности катализатора.

Как уже было сказано выше, в процессе опытов проводился контроль катализаторов на содержание в них тиофена. Оказалось, что при введении на катализатор смесей с концентрацией тиофена до 1,05% последний полностью разлагается до сероводорода. Однако при концентрациях 2,1% и выше часть тиофена проходила через катализатор без изменения. Так, например, в опыте 9 (концентрация яда 3,85%) 6,5% введенного тиофена было выделено из катализата в виде тетраацетоксимеркурпроизводного. По данным элементарного анализа, катализаторы после отравления содержали незначительные (менее 0,01%) количества серы. Вопрос о том, в каком виде находится на катализаторе эта сера, остается пока открытым. Рентгеноструктурный анализ отравленных катализаторов не обнаружил появления новых фаз, кроме линий, соответствующих окиси алюминия и платине.

Из литературы известно, что отравление органическими серусодержащими веществами платиновых катализаторов, работавших как в условиях дегидрогенизационного катализа (300°, атмосферное дав-

ление), так и при более жестких (460—480°, 20—40 *атм* H_2), является обратимым. В наших исследованиях эти данные подтвердились. Четыре образца катализатора, отравленные при дегидрогенизации циклогексана с различным содержанием тиофена, были подвергнуты регенерации. Регенерация этих катализаторов проводилась чистым циклогексаном в тех же условиях, что и процесс отравления. Как следует из кривых (см. фиг. 3), все катализаторы регенерируются до уровня исходной активности Однако время, необходимое для регенерации, определяется концентрацией тиофена, применявшейся при отравлении катализаторов. Содержание углистых отложений во всех отравленных катализаторах было приблизительно одинаковым (0,6—0,7%). По-видимому, блокировка активных центров углистыми отложениями имела второстепенное значение для дезактивации катализаторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Из полученных результатов следует, что проведение над катализатором циклогексана с добавлением тиофена сопровождается резким уменьшением активности катализатора до некоторого уровня, который определяется концентрацией тиофена в исходном циклогексане, но не зависит от продолжительности опыта и, следовательно, от количества проведенного тиофена (см. фиг. 1). С другой стороны, проведение над отравленным катализатором чистого циклогексана (вместо смеси его с тиофеном) приводит к восстановлению первоначальной активности его (см. фиг. 3). Очевидно, регенерация катализатора имеет место уже в процессе опыта со смесями циклогексана и тиофена постоянного состава. Стационарная активность катализатора, устанавливающаяся при проведении опытов, обусловлена, по-видимому, динамическим равновесием, при котором скорость блокировки активных центров продуктами распада тиофена равна скорости регенерации активных центров.

Труднее объяснить присутствие неизмененного тиофена в катализатах (опыты 9—11), хотя активность катализаторов по циклогексану в этих опытах оставалось еще значительной. Вероятно, наблюдавшаяся частичная дезактивация катализаторов как в отношении дегидрогенизации циклогексана, так и в отношении деструктивного гидрирования тиофена обусловлена тем, что обе названные реакции протекают на одинаковых активных центрах. В этом случае блокировка активных центров продуктами распада тиофена (вероятно, H_2S) приведет к уменьшению глубины обеих реакций. Можно предположить, что благодаря значительно большей адсорбции тиофена, по сравнению с адсорбцией циклогексана, одновременное протекание дегидрогенизации циклогексана и деструктивного гидрирования тиофена возможно лишь при незначительной концентрации последнего. Увеличение концентрации тиофена до 9,33% (опыт 11) приводит к полной дезактивации катализатора в отношении дегидрогенизации циклогексана, т. е. к полному вытеснению последнего с каталитической поверхности тиофеном или сероводородом.

Высказанное предположение о блокировке активных центров сероводородом согласуется с полученными нами [8] и Хейнеманом с сотрудниками [10] данными о независимости скорости дезактивации катализаторов от строения сернистых соединений. По-видимому, все эти соединения распадаются до сероводорода, а незначительная скорость десорбции последнего с поверхности катализатора обуславливает дезактивацию его не только в отношении дегидрогенизации циклогексана, но и в отношении деструктивной гидрогенизации сернистых соединений. С этой точки зрения процесс регенерации катализаторов, отравленных

сернистыми соединениями, состоит в десорбции сероводорода с каталитической поверхности.

Рентгеноструктурный анализ катализаторов был проведен в лаборатории А. М. Рубинштейна, за что авторы выражают ему свою благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано отравление 1% $Pt - Al_2O_3$ катализатора тиофеном при дегидрогенизации циклогексана в проточной системе под давлением водорода в 20 *атм* и при температуре 450°.

2. При проведении над катализатором смеси циклогексана и тиофена постоянного состава дегидрирующая активность уменьшается лишь в течение первых 1—2 час. работы, но затем она стабилизируется и уже не зависит от количества тиофена, пропущенного над катализатором. Уменьшение активности катализатора в первые часы работы определяется концентрацией тиофена в исходных смесях.

3. Отравленные катализаторы регенерируются до исходной активности при проведении над ним чистого циклогексана; однако время, необходимое для регенерации, определяется концентрацией тиофена в исходных смесях, применявшихся при отравлении катализаторов.

4. На основании данных, полученных в настоящей и в ранее опубликованных наших работах, высказано предположение, что дезактивация платиновых катализаторов обусловлена скоростью десорбции тиофена и сероводорода, который образуется при распаде различных сернистых соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Baccaredda, Handbuch der Katalyse, Bd. VI. Heterogene Katalyse, III, Vergiftung der Kontakte, Wien, 1943, 235—296.
2. С. Беркман, Д. Моррелл и Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, кн. I, Гостоптехиздат, М.—Л., 1949, стр. 382.
3. Е. Мэкстед, Катализ, вопросы теории и методы исследования под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1955, стр. 100—150.
4. Н. Д. Зелинский и Е. М. Шахназарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1936, 571.
5. Н. Д. Зелинский, И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1937, 467.
6. А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, Докл. АН СССР 61, 285 (1948).
7. А. М. Рубинштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», вып. 6, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 127.
8. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 603.
9. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Докл. АН СССР 94, 105 (1954).
10. H. Heinemann, H. Shalit, W. S. Briggs, Industr. and Engng. Chem. 45, 800 (1953).
11. W. K. Meerboot, A. H. Cherry, B. Chernoff, I. Crocoll, I. D. Heldmann, C. I. Kaemmerlen, Industr. and Engng. Chem. 46, 2026 (1954).
12. W. P. Hettinger, C. D. Keith, I. L. Gring, I. W. Teter, Industr. and Engng. Chem. 47, 719 (1955).
13. W. K. Meerboot, A. H. Cherry, J. N. Limbach Jr. and B. W. Arnold, Industr. and Engng, Chem. 49, 650 (1957).
14. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ж. рус. физ.-хим. об-ва, 58, 1309 (1929).
15. Paolini, Silbermann, Gazz. chim. ital. 55, 488 (1915).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

С. С. НОВИКОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ β-НИТРОСПИРТОВ К ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ

Виниловые эфиры гладко присоединяют спирты в присутствии кислых катализаторов с образованием соответствующих ацеталей ацетальдегида [1]

$$CH_2{=}CHOR + R'OH \xrightarrow{H^+} CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OR' \end{matrix}$$

Эта реакция является прекрасным методом временной защиты гидроксильной группы в тех реакциях, когда наличие последней нежелательно. Образующиеся ацетали очень легко омыляются разбавленной серной кислотой с регенерацией исходного спирта [2]

$$CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OR' \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{H^+} ROH + R'OH + CH_3CHO$$

В настоящей работе описывается присоединение β-нитроспиртов к этилвиниловому, изопропилвиниловому и н.бутилвиниловому эфирам. Реакция протекает гладко в присутствии каталитических количеств хлористого водорода с большим выделением тепла. К винилэтиловому эфиру были присоединены: нитроэтанол, тринитроэтанол, 2,2-динитропропанол-1, 1-нитропропанол-2 и 2-нитробутанол-3, причем не обнаружено существенной разницы в реакции винилового эфира с первичными или вторичными спиртами. С одинаковой легкостью идет присоединение первичных (нитроэтанол и 2,2-динитропропанол-1) или вторичных (1-нитропропанол-2) спиртов как к винилизопропиловому, так и к винилбутиловому эфирам.

Ацетали, полученные из виниловых эфиров и нитроспиртов, имеют некоторые особенности в физических свойствах, отличающие их от соответствующих ацеталей, не имеющих в молекуле нитрогрупп. Как и следовало ожидать, введение нитрогруппы сильно повышает удельный вес и показатель преломления ацеталя и тем больше, чем большее количество нитрогрупп находится в их молекуле. Если рассмотреть изменение удельного веса и показателя преломления в ряду ацеталей $CH_3CH(OR)(OC_2H_5)$ или $CH_3CH(OR)(OC_3H_7)$, где $R=C_2H_5$, C_3H_7 или C_4H_9 [1], то можно сделать следующие заключения: в ряду $R=C_2H_5 \rightarrow C_3H_7 \rightarrow C_4H_9$ показатель преломления постепенно возрастает, а удельный вес при замене C_2H_5 на C_3H_7 (или i-C_3H_7) уменьшается, а для ацеталя, где $R=C_4H_9$, снова увеличивается и становится даже больше, чем у ацеталя, где $R=C_2H_5$. Изменение удельного веса и показателя преломления для ацеталей рядов $CH_3CH(OR)OCH_2CH_2NO_2$, $CH_3CH(OR)OCH(CH_3)CH_2NO_2$ и $CH_3CH(OR)OCH_2C(NO_2)_2CH_3$ подчи-

няется другой закономерности. Во всех этих рядах при переходе от $R = C_2H_5$ к $R = i = C_3H_7$ показатель преломления уменьшается на 0,0070—0,0087, а для ацеталей, где $R = C_4H_9$, показатель преломления вновь увеличивается на 0,0032—0,0056, причем во всех случаях наибольшие изменения наблюдаются для ацеталей, полученных из нитроэтанола ($—OCH_2CH_2NO_2$), а наименьшие — для ацеталей, синтезированных из 2,2-динитропропанола -1 [$—OCH_2C(NO_2)_2CH_3$]. Удельный вес ацеталей всех упомянутых выше рядов закономерно падает в последовательности: $R = C_2H_5 > i = C_3H_7 > C_4H_9$, при этом наибольшее изменение происходит при переходе от $R = C_2H_5$ к $R = i = C_3H_7$ (таблица). Синтезированные ацетали легко омыляются 5%-ной серной кислотой, что было показано на продуктах присоединения нитроэтанола к винилэтиловому, винилизопропиловому или винилбутиловому эфирам, а также 2,2-динитропропанола к винилбутиловому эфиру

Таблица

Показатели преломления и удельные веса полученных ацеталей

Ацеталь	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено
$CH_3CH(OC_2H_5)(OCH_2CH_2NO_2)$	1,4331	1,0964	38,65	38,81
$CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)(OCH_2CH_2NO_2)$	1,4244	1,0458	43,22	43,42
$CH_3CH(OC_4H_9\text{-}n)(OCH_2CH_2NO_2)$	1,4300	1,0284	47,98	48,04
$CH_3CH(OC_2H_5)(OCH(CH_3)CH_2NO_2)$	1,4332	1,0694	43,03	43,42
$CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)(OCH(CH_3)CH_2NO_2)$	1,4261	1,0227	47,86	48,04
$CH_3CH(OC_4H_9\text{-}n)(OCH(CH_3)CH_2NO_2)$	1,4306	1,0060	52,70	52,66
$CH_3CH(OC_2H_5)(OCH_2C(NO_2)_2CH_3)$	1,4405	1,2103	48,39	49,04
$CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)(OCH_2C(NO_2)_2CH_3)$	1,4335	1,1526	53,27	53,66
$CH_3CH(OC_4H_9\text{-}n)(OCH_2C(NO_2)_2CH_3)$	1,4367	1,1196	58,46	58,27
$CH_3CH(OC_2H_5)(OCH(CH_3)CH(CH_3)NO_2)$	1,4270	1,0300	47,61	48,04
$CH_3CH(OC_2H_5)(OCH_2C(NO_2)_3)$	1,4435	1,2943	51,88	49,03

$$CH_3CH(OR)(OCH_2CH_2NO_2) + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + ROH + NO_2CH_2CH_2OH$$

где

$$R{=}C_2H_5;\ i{=}C_3H_7;\ n{=}C_4H_9$$

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_4H_9\\ \diagdown OCH_2C(NO_2)_2CH_3\end{matrix} + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + C_4H_9OH + HOCH_2C(NO_2)_2CH_3$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция β-нитроспиртов с виниловыми эфирами. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают соответствующий нитроспирт (в случае тринитроэтанола и 2,2-динитропропанола-1 берут раствор спирта в равном объеме абсолютного эфира) и 0,5 *мл* абсолютного эфира, насыщенного сухим хлористым водородом. При перемешивании из капельной воронки прибавляют виниловый эфир, причем охлаждением и регулированием скорости прибавления винилового эфира температуру смеси удерживают ниже 25—30°. Смесь оставляют стоять до следующего дня и разгоняют.

Нитроэтанол. а) Из 9,1 *г* нитроэтанола и 15 *мл* винилэтилового эфира получают 10,6 *г* (65% от теорет.) этил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида с т. кип. 85—87° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4331; d_4^{20} 1,0964; найдено *MR* 38,65; вычислено *MR* 38,81. Найдено: C 44,10; 43,88; H 8,10; 7,94; N 8,77; 8,68%. $C_6H_{13}NO_4$. Вычислено: C 44,17; H 8,00; N 8,59%.

б) Из 9,1 *г* нитроэтанола и 20 *мл* винилизопропилового эфира получают 9,7 *г* (55% от теорет.) изопропил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида с т. кип. 83—85° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4244; d_4^{20}1,0458; найдено *MR* 43,22; вычислено *MR* 43,42. Найдено: C 47,41; 47,33; H 8,44; 8,45%. $C_7H_{15}NO_4$. Вычислено: C 47,46; H 8,47%.

в) Из 9,1 *г* нитроэтанола и 20 *мл* винилбутилового эфира получают 11,1 *г* (59% от теорет.) бутил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида с т. кип. 98—101° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4300; d_4^{20}1,0284; найдено *MR* 47,98; вычислено *MR* 48,04. Найдено: C 49,90; 49,88; H 8,80; 8,82%. $C_8H_{17}NO_4$. Вычислено: C 50,26; H 8,90%.

1-Нитропропанол-2. а) Из 10,5 *г* 1-нитропропанола-2 и 20 *мл* винилэтилового эфира получают 11,5 *г* (65% от теорет.) этил-β-нитроизопропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 72—74° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4332; d_4^{20}1,0694; найдено *MR* 43,03; вычислено *MR* 43,42. Найдено: C 47,44; 47,31; H 8,52; 8,44%. $C_7H_{15}NO_4$. Вычислено: C 47,46; H 8,47%.

б) Из 5,5 *г* 1-нитропропанола-2 и 12 *мл* винилизопропилового эфира получают 5,6 *г* (50% от теорет.) изопропил-β-нитроизопропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 75—77° при (3 *мм*); n_D^{20} 1,4261; d_4^{20}1,0227; найдено *MR* 47,86; вычислено *MR* 48,04. Найдено: C 50,06; 50,12; H 8,77; 8,85%. $C_8H_{17}NO_4$. Вычислено: C 50,26; H 8,90%.

в) Из 5,5 *г* 1-нитропропанола-2 и 15 *мл* винилбутилового эфира получают 7,7 *г* (75% от теорет.) бутил-β-нитроизопропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 92—94° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4306; d_4^{20}1,0060; найдено *MR* 52,70; вычислено *MR* 52,66. Найдено: C 52,45; 52,61; H 9,26; 9, 21%. $C_9H_{19}NO_4$. Вычислено: C 52,68; H 9,27%.

2,2-Динитропропанол-1. а) Из 7,5 *г* 2,2-динитропропанола-1 и 12 *мл* винилэтилового эфира получают 9,2 *г* (89% от теорет.) этил-β,β-динитропропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 96—99° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4405; d_4^{20}1,2103; найдено *MR* 48,39; вычислено *MR* 49,04. Найдено: C 37,62; 37,53; H 6,21; 6,48%. $C_7H_{14}N_2O_6$. Вычислено: C 37,83; H 6,31%.

б) Из 7,5 *г* 2,2-динитропропанола-1 и 15 *мл* винилизопропилового эфира получают 7,8 *г* (66% от теорет.) изопропил-β,β-динитропропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 99—102° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4335; d_4^{20}1,1526; найдено *MR* 53,27; вычислено *MR* 53,66. Найдено: С 40,22; 40,37; Н 6,96; 6,65%. $C_8H_{16}N_2O_6$. Вычислено: С 40,68; Н 6,78%.

в) Из 7,5 *г* 2,2-динитропропанола-1 и 15 *мл* винилбутилового эфира получают 8,7 *г* (70% от теорет.) бутил-β,β-динитропропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 116—120° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4367; d_4^{20}1,1196; найдено *MR* 58,46; вычислено MR 58,27. Найдено: С 43,57; 43,54; Н 7,33; 7,22%. $C_9H_{18}N_2O_6$. Вычислено: С 43,20; Н 7,20%.

3-Нитробутанол-2. Из 6,5 *г* 3-нитробутанола-2 и 10 *мл* винилэтилового эфира получают 7,9 *г* (83% от теорет.) этил-(α-метил-β-нитропропил)ацеталя ацетальдегида с т. кип. 73—75° (3 *мм*); n_α^{20} 1,4270; d_4^{20}1,0300; найдено *MR* 47,61; вычислено: *MR* 48,04. Найдено: С 50,18; 49,93; Н 8,85; 8,80%. $C_8H_{17}NO_4$. Вычислено: С 50,26; Н 8,90%.

Тринитроэтанол. Из 9 *г* тринитроэтанола и 20 *мл* винилэтилового эфира получают 8,4 *г* (67% от теорет.) этил-β,β,β-тринитроэтилацеталя ацетальдегида с т. кип. 84—86° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4435; d_4^{20}1,2943; найдено *MR* 51,88; вычислено *MR* 49,03. Найдено: С 27,82; 27,70; Н 4,45; 4,65; N 16,33; 16,23%. $C_6H_{11}N_3O_8$. Вычислено: С 28,46; Н 4,35; N 16,60%.

Омыление ацеталей

Этил-β-нитроэтилацеталь **ацетальдегида**. Смесь 8,4 *г* ацеталя и 100 *мл* 5%-ной серной кислоты нагревают на водяной бане при перемешивании в течение 2 час. Охлажденный раствор насыщают сульфатом аммония и многократно экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и разгоняют. Получают 3,4 *г* нитроэтанола с т. кип. 74—78° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4406.

Изопропил-β-нитроэтилацеталь ацетальдегида. Аналогично омыляют 5,4 *г* ацеталя 50 *мл* 5%-ной серной кислоты. Получают 2,2 *г* нитроэтанола.

Бутил-β-нитроэтилацеталь ацетальдегида. Омыляют 3,5 *г* ацеталя 100 *мл* 5%-ной серной кислотой, как описано выше. Получают 1,1 *г* нитроэтанола.

Бутил-β,β-динитропропилацеталь ацетальдегида. 5 *г* ацеталя нагревают 2 часа при 100° с 50 *мл* 5%-ной серной кислоты, обрабатывают как обычно. Эфирный раствор сушат и отгоняют легкокипящие вещества. Остаток при охлаждении закристаллизовывался. Получают 2,3 *г* 2,2-динитропропанола-1.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведена реакция присоединения ряда алифатических β-нитроспиртов к винилэтиловому, винилизопропиловому и винилбутиловому эфирам и охарактеризованы полученные ацетали.

2. Некоторые из синтезированных ацеталей омылены с регенерацией исходного нитроспирта.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, Ж. общ. химии **16**, 937 (1946).
2. A. Wohl, Ber. **31**, 1796 (1898); **41**, 3599 (1908).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ, Т. Н. КУРЕНЬГИНА и Е. И. ТИНЯКОВА

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

СООБЩЕНИЕ 15. МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

В ряде опубликованных ранее работ [1—3] были приведены данные, показывающие, что различные свободные радикалы инициируют процесс деструкции насыщенных и ненасыщенных полимеров. В цитированных работах выдвинуто предположение о двух возможных механизмах этой реакции:

1. Непосредственная атака скелетных связей С — С свободными радикалами

$$\sim CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\sim \xrightarrow{R\cdot} \sim CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\cdot + RCH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\sim \qquad (1)$$

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2\sim \xrightarrow{R\cdot} CH_2CH{=}CH\dot{C}H_2 + RCH_2CH{=}CHCH_2\sim \qquad (2)$$

Вероятность подобных актов определяется тем, что при передаче цепи образуются более устойчивые свободные радикалы — третичные в случае полиизобутилена и радикалы аллильного типа в случае полимеров бутадиена и изопрена.

2. Отрыв Н-атома свободным радикалом с последующим распадом образовавшегося полимерного радикала

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2\sim \xrightarrow{R\cdot} \sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH\dot{C}H\sim + RH \qquad (3,а)$$

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH\dot{C}H\sim \rightarrow \sim CH_2CH{=}CH\dot{C}H_2 + CH_2{=}CHCH{=}CH\sim \qquad (3,б)$$

Факты, которые приводятся в настоящем сообщении, позволяют сделать вывод о справедливости второй схемы, связанной с отрывом Н-атома, как с первичным актом.

Зависимость эффективности процесса деструкции от природы инициирующего радикала (для алкильных свободных радикалов) была наиболее полно изучена на полиизобутилене Романовым и др. [2]. В качестве источников свободных радикалов были использованы триазены, распадающиеся при нагревании в растворе по уравнению

$$R-N{=}N-NHC_6H_5 \rightarrow R\cdot + N_2 + \cdot NHC_6H_5, \qquad (4)$$

где $R{=}CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $n\text{-}C_3H_7\cdot$, $i\text{-}C_3H_7\cdot$ и $(CH_3)_3C\cdot$

Было показано, что нагревание раствора полиизобутилена в присутствии метил-, этил- и пропилфенилтриазенов вызывает понижение вяз-

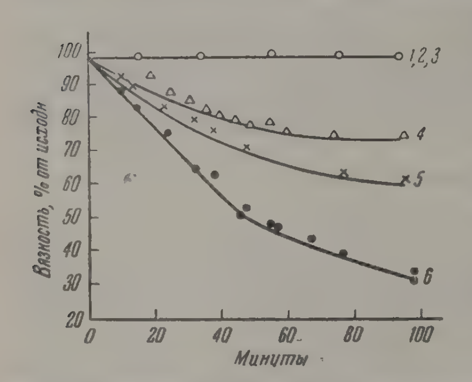
кости (фиг. 1). Наиболее сильное действие оказывают метильные свободные радикалы. Отсутствие понижения вязкости отмечено для радикалов $(CH_3)_3C^{\cdot}$ и $(CH_3)_2\dot{C}—CN$. Для генерирования последних использовался динитрил азоизомасляной кислоты:

$$(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}—N{=}N—\underset{\underset{CN}{|}}{C}(CH_3)_2 \rightarrow 2(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot + N_2 \qquad (5)$$

Из этих результатов следует, что активность изученных свободных радикалов в рассматриваемой реакции убывает в ряду:

$$CH_3\cdot > C_2H_5\cdot > C_3H_7\cdot > (CH_3)_3C\cdot,$$

что находится в полном соответствии с изменением относительной активности тех же свободных радикалов в реакции отрыва Н-атома [4]. Представляло интерес выяснение возможности осуществления деструкции под влиянием свободных радикалов с реакционным центром



Фиг. 1. Деструкция полиизобутилена в растворе этилбензола в присутствии источников алкильных свободных радикалов при температуре 110°:

1 — без триазена; *2* — трет. бутилфенилтриазен; *3* — динитрил азоизомасляной кислоты; *4* — пропилфенилтриазен; *5* —этилфенилтриазен; *6* — метилфенилтриазен

на атомах серы и азота. С этой целью было изучено изменение вязкости растворов полиизобутилена в условиях термического распада таких источников свободных радикалов, как тетраметилтиурамдисульфид, меркаптобензотиазолдисульфид и диметилдифенилтетразен. Разложение этих соединений в растворе протекает по уравнениям:

$$(CH_3)_2N\underset{\underset{S}{\|}}{C}S—S\underset{\underset{S}{\|}}{C}N(CH_3)_2 \rightarrow 2(CH_3)_2N\underset{\underset{S}{\|}}{C}\dot{S}\cdot \qquad (6)$$

$$C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!\!>\!CS—SC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!>\!C_6H_4 \rightarrow 2C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!>\!CS\cdot \qquad (7)$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}\!>\!N—N{=}N—N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3} \rightarrow 2\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}\!>\!N\cdot + N_2 \qquad (8)$$

Как нами установлено, нагревание раствора полиизобутилена в этилбензоле со всеми перечисленными соединениями приводит к заметному понижению вязкости (фиг. 2). Сравнительно небольшой количественный эффект может быть связан с малой активностью свободных радикалов, образующихся по уравнениям (6—8), в реакции отрыва водорода.

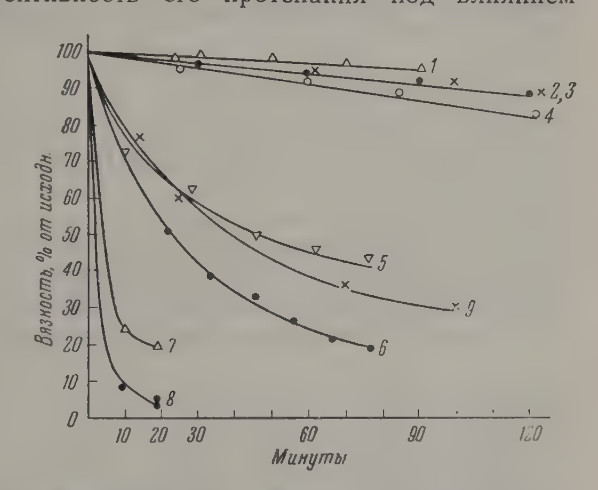
Необходимо указать, что вследствие относительно невысокой концентрации полимера в изученных нами системах основной реакцией свободных радикалов является их взаимодействие с растворителем. В результате этого возникают новые свободные радикалы, которые,

в случае применения этилбензола в качестве растворителя, должны быть радикалами бензильного типа:

$$R\cdot + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow RH + C_6H_5\dot{C}HCH_3 \quad (9)$$

Известно, что бензильные радикалы не участвуют в актах отрыва Н-атома [4, 5]. Как мы уже отмечали, свободные радикалы, отличающиеся низкой активностью в реакции отрыва Н-атома, не вызывают эффекта понижения вязкости полиизобутилена.

Для выяснения механизма процесса деструкции представляло большой интерес изучить эффективность его протекания под влиянием свободных радикалов с реакционным центром на атоме кислорода. Из литературных данных следует, что радикалы это-



Фиг. 2. Деструкция полиизобутилена в растворе этилбензола в присутствии источников свободных гетерорадикалов:

1—без инициатора, 130°, 2 — меркаптобензотиазолдисульфид, 130° 3—диметилдифенилтетразен, 130°; 4 — тетраметилтиурамдисульфид, 130°; 5 — гидроперекись изопропилбензола + нафтенат Fe^{3+} (10 мол. % к гидроперекиси), 110°; 6 — перекись бензола, 90°; 7 — гидроперекись изопропилбензола + нафтенат Co (0,5 мол. % к гидроперекиси), 110°

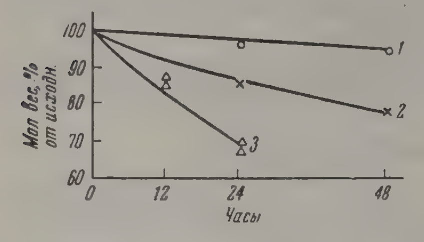
го типа — гидроксильные, алкоксильные и ацильные — обладают особенно высокой активностью в реакции отрыва Н-атома [6—8]. Более высокая активность таких радикалов в данной реакции по сравнению с углеводородными свободными радикалами иллюстрируется характером их взаимодействия с ненасыщенными соединениями. Так, из двух конкурирующих реакций с α-олефинами

$$R\cdot + CH_2{=}CHCH_2A \begin{cases} \xrightarrow{1} RCH_2\dot{C}HCH_2A & (10,а) \\ \xrightarrow{2} RH + CH_2{=}CH\dot{C}HA & (10,б) \end{cases}$$

для углеводородных радикалов протекает преимущественно первая [9]. Напротив, радикалы типа $RO\cdot$ почти исключительно отрывают водород от α-олефинов [6, 10]. В связи с этим можно было ожидать, что эффективность деструкции, в случае справедливости схемы, связанной с отрывом водорода, окажется для радикалов $RO\cdot$ более высокой, чем для углеводородных. Это предположение было подтверждено на примере перекиси бензоила, разложение которой в растворе сопровождается образованием радикалов $C_6H_5COO\cdot$, и гидроперекиси изопропилбензола, при распаде которой в присутствии солей металлов переменной валентности образуются радикалы типа $RO\cdot$ и $RO_2\cdot$ [10]. Как нами установлено, перекись бензоила в сравнимых условиях вызывает гораздо более резкий эффект, чем метилфенилтриазен. Аналогичные результаты получены и для гидроперекиси изопропилбензола, опыты с которой проводились в присутствии небольшого количества нафтената кобальта или железа (см. фиг. 2). Ранее было показано [1], что окислительно-восстановительные системы, действие которых связано с образованием свободных радикалов $HO\cdot$ и $HO_2^{\cdot}$ (системы с участием кислорода), обладают большой эффективностью в процессе деструкции полимеров. Рас-

смотренный механизм разрыва связи С—С находится в соответствии с этим фактом.

Прямая связь между реакциями отрыва Н-атома и разрыва связи С—С становится особенно очевидной при рассмотрении результатов, полученных при изучении влияния нафтената окисного железа на полиизобутилен. Нами установлено, что нагревание полиизобутилена, набухшего в бензоле, в присутствии нафтената железа приводит к заметному



Фиг. 3. Деструкция полиизобутилена в присутствии нафтената окисного железа:
1 — в отсутствие нафтената; *2* — 5 мол. % нафтената Fe^{3+} к полимеру; *3*—20 мол. % нафтената Fe^{3+} к полимеру

эффекту деструкции, который возрастает с увеличением концентрации нафтената (фиг. 3).

Ранее было показано, что окисные соли металлов (железа, хрома) при повышенной температуре вызывают дегидрирование углеводородов и полимерных цепей [11]. При проведении реакций в среде полимеризующегося углеводорода, например изопрена, акты дегидрирования, приводящие к образованию свободных радикалов

$$Fe^{3+} + RH \rightarrow Fe^{2+} + R\cdot + H^{+}, \qquad (11)$$

вызывают полимеризацию уже при 100°. Деструкция полиизобутилена, которая наблюдается в присутствии нафтената железа, по-видимому, также проходит через стадию дегидрирования. Разрыв связи С—С следует при этом рассматривать как вторичный акт.

Обращает на себя внимание тот факт, что свободные радикалы $(CH_3)_2\dot{C}—CN$, обладающие малой активностью в реакции отрыва Н-атома [9] и не вызывающие деструкцию полиизобутилена, деструктируют натуральный каучук [3]. Это может быть объяснено тем, что в случае ненасыщенных полимеров, помимо реакции отрыва Н-атома, следует считаться с возможностью взаимодействия инициирующих свободных радикалов с двойными связями. Подобные акты, которые протекают для радикалов $(CH_3)_2\dot{C}—CN$ в значительной степени [9], также приводят к образованию полимерных радикалов, способных к дальнейшему распаду с разрывом связи С—С:

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2\sim$$
$$\downarrow R\cdot$$
$$\sim CH_2CHR\dot{C}HCH_2CH_2CH{=}CHCH_2\sim \qquad (12,a)$$
$$\Downarrow$$
$$\sim CH_2CHRCH{=}CH_2 + \cdot CH_2CH{=}CHCH_2\sim \qquad (12,б)$$

Изложенные в настоящей статье факты позволяют установить непосредственную связь между активностью свободных радикалов в реакции отрыва Н-атома и их эффективностью в инициировании процесса деструкции полимеров. Наибольший эффект вызывают именно те радикалы, которые являются особенно реакционноспособными в актах разрыва связи С—Н. Эти данные, наряду с установленной нами возможностью деструкции полиизобутилена под влиянием дегидрирующего агента — нафтената окисного железа, приводят к заключению, что первичным актом, вызывающим деструкцию полимеров, инициированную свободными радикалами, является отрыв Н-атома от полимерной цепи.

Вероятность такого механизма подтверждается также недавно опубликованными данными, касающимися взаимодействия метильного свободного радикала с метилизобутилкетоном [12]. Как показано в цитированной работе, при проведении указанной реакции в газовой фазе при 150°, наряду с метаном и другими продуктами, образуются эквивалентные количества изобутилена и окиси углерода. Авторами предложена схема, в соответствии с которой образование конечных продуктов является результатом последовательных актов разрыва связей С—Н и С—С:

$$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3 + CH_3\cdot \rightarrow (CH_3)_2\dot{C}CH_2COCH_3 + CH_4 \qquad (13,а)$$

$$(CH_3)_2\dot{C}CH_2COCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + \cdot COCH_3 \qquad (13,б)$$

$$CH_3CO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO \qquad (13,в)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы полиизобутилена готовились в приборе Шленка в условиях, исключающих попадание воздуха в систему. Большинство опытов проводилось в ампулах-вискозиметрах, заполнение которых производилось в атмосфере азота, очищенного от кислорода. После заполнения ампулы запаивались. Процесс характеризовался по изменению времени истечения определенного объема раствора полимера. При изучении деструкции полиизобутилена под влиянием нафтената железа к навеске полимера, находящейся в ампуле, приливалось (в противотоке азота) необходимое количество бензольного раствора нафтената окисного железа. Запаянные ампулы выдерживались в течение суток при комнатной температуре для равномерного распределения нафтената железа в полимере, после чего помещались в термостат при 120°. По окончании нагревания полиизобутилен многократно переосаждался из толуольного раствора спиртом и высушивался в вакууме до постоянного веса. Молекулярный вес полиизобутилена определялся вискозиметрически в растворе толуола.

Концентрация полимера в растворе при проведении деструкции составляла 3,5 вес. %, концентрация перекиси бензоила — 0,45 вес. %, остальные инициаторы брались в количествах, эквивалентных перекиси бензоила. В опытах, проводившихся в присутствии гидроперекиси изопропилбензола и нафтената кобальта, концентрация вводимой гидроперекиси в два раза превышала концентрацию перекиси бензоила. Это было необходимо в связи с тем, что при термическом распаде перекиси бензоила из молекулы инициатора образуются 2 свободных радикала, тогда как при разложении гидроперекиси в присутствии солей тяжелых металлов образуется 1 свободный радикал на молекулу гидроперекиси.

Исходные вещества. Полиизобутилен переосаждался из толуольного раствора метиловым спиртом и высушивался до постоянного веса. Дисульфиды, перекись бензоила и гидроперекись изопропилбензола, имевшиеся в готовом виде, подвергались очистке. Триазены синтезировались по Димроту [13] из магнийгалогеналкилов и фенилазида. Диметилдифенилтетразен получался путем окисления несимметричного метилфенилгидразина окисью ртути [14].

ВЫВОДЫ

1. Наибольший эффект деструкции полимеров вызывается свободными радикалами, особенно активными в реакции отрыва Н-атома.

2. Процесс деструкции полимеров под влиянием свободных радикалов, по-видимому, обусловлен последовательностью актов: а) отрыва Н-атома от полимерной цепи и б) спонтанного распада образовавшегося в первом акте полимерного радикала по связи С—С.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх, Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 51; Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 851.
2. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Докл. АН СССР **105**, 298 (1955).
3. С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль и С. Я. Френкель, Ж. общ. химии **26**, 220 (1956).
4. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, Ж. общ. химии **24**, 1774 (1954).
5. Г. А. Разуваев и М. М. Котон, Ж. общ. химии **5**, 361 (1935).
6. E. H. Farmer, C. Moore, J. Chem. Soc. **1951**, 131, 142.
7. J. Raley, F. Rust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1336 (1948).
8. J. Brook, Trans. Faraday Soc. **53**, 327 (1957).
9. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 494.
10. Е. И. Тинякова и Т. Г. Журавлева, Ж. общ. химии **29**, 1262 (1959).
11. Б. А. Долгоплоск и Е. Н. Кропачева, Ж. общ. химии **26**, 2980 (1956).
12. J. Pitts, R. Tolberg, T. Martin, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6370 (1957).
13. O. Dimrot, Ber. **38**, 2328 (1905).
14. E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 182 (1878).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Е. Н. РОСТОВСКИЙ и И. А. АРБУЗОВА

О КОМПОНЕНТАХ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПАРОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Вопросам синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты было посвящено в последние годы несколько исследований. Изучались условия получения сложных виниловых эфиров под давлением в присутствии медного катализатора [1] и кинетика образования винилацетата в статической системе [2]. Парофазному гетерогенно-контактному синтезу винилацетата и ряда других сложных виниловых эфиров, позволяющему осуществлять реакцию с высокими выходами, было посвящено несколько наших прежних сообщений [3—6]. В этих исследованиях в качестве катализатора применялась цинковая соль карбоновой кислоты, нанесенная на активированный уголь. Синтез осуществлялся в паровой фазе при атмосферном давлении. Полученные результаты в отношении каталитической эффективности катализатора позволили сделать вывод о том, что основная роль принадлежит нанесенной на носитель цинковой соли. Цинкацетат и активированный уголь, примененные в отдельности, обладали, как показали наши опыты, малой каталитической активностью. В соответствии с этими данными, оценивая значение активированного угля и цинковой соли, можно считать, что уголь участвует в общем цикле рассматриваемого процесса как сорбент, вызывающий адсорбцию и, в той или иной мере, в зависимости от структуры угля и упругости паров реагентов, капиллярную конденсацию, и создает необходимую дисперсность катализатора цинковой соли. Вопрос о роли отдельных компонентов каталитически активной цинковой соли — ее анионной и катионной частей — до сих пор еще не был освещен.

В немногочисленной патентной литературе, относящейся к получению сложных или простых виниловых эфиров из ацетилена гетерогенным путем без применения давления, упоминаются, наряду с солями цинка, соединения различных металлов: калия, ртути, магния, бария, серебра, никеля, железа [7, 8], окиси щелочных металлов, натронная известь [9]. Особое значение в качестве катализаторов реакции присоединения к ацетилену, после работ Кучерова [10, 11], приобрели соединения ртути, применяемые в настоящее время для гидратации ацетилена и синтеза винилацетата в жидкой фазе [12]. Хорошо изучен квазикомплексный характер продуктов присоединения ртутной соли к ацетилену [13, 14]. Сулема, нанесенная, совместно с хлористым барием, на уголь, используется для парофазного синтеза хлорвинила из ацетилена [15].

При рассмотрении вопроса о целесообразности применения того или иного соединения в качестве катализатора следует, очевидно, учитывать возможную интенсивность развития побочных процессов: полимеризации ацетилена, его самораспада, гидратации и др. В соответствии со всем имеющимся экспериментальным материалом, как уже нами ранее отмечалось [6], механизм реакций ацетилена целесообразно рассматривать с точки зрения его двойственной реакционно-способности: вызываемой

в различной степени в зависимости от присутствующего катализатора активации а) по связи С—Н или б) по тройной связи. При этом имеется в виду, что в соответствии с составом исходного катализатора промежуточный комплекс или металлоорганическое соединение будет взаимодействовать с реакционной средой преимущественно по одному из этих двух направлений.

Рассматривая с этой точки зрения различные реакции ацетилена, можно отметить, что соли щелочных металлов, меди и никеля в значительно большей мере, чем соединения элементов 2-й группы периодической системы — цинка и ртути, способствуют усилению активации углерод-водородной связи. Медь, а также железо, кобальт и ряд других металлов 8-й группы, в отличие от ртути, проявляют значительную активность при повышенных температурах, усиливая, наряду с полимеризацией ацетилена, реакцию самораспада на углерод и водород [16, 17]. Ряд известных реакций ацетилена, несомненно, связан с указанным механизмом активации, например образование винилацетилена [18], взаимодействие с альдегидами [19]. Однако в определенных условиях соединения указанных элементов, примененные в качестве катализаторов, позволяют направить процессы в сторону реакции присоединения, т. е. достаточно эффективно осуществляется активация π-связи. Примерами являются образование акрилонитрила [15], реакция Фаворского — Шостаковского [20] и получение сложных виниловых эфиров в присутствии ацетиленида меди, осажденного на шамоте [1]. В реакциях присоединения к ацетилену, как указывает Петров [21], ионный механизм может накладываться на радикальный.

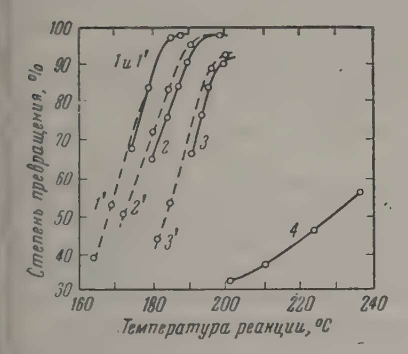
В соответствии с имеющимися данными можно было сделать вывод о целесообразности первоочередного изучения в качестве катализаторов для парофазной реакции образования сложных виниловых эфиров — соседей цинка и ртути по 2-й группе периодической системы. В настоящем сообщении приведены результаты опытов с магниевыми и кадмиевыми катализаторами; их изучение, позволяя подойти к обобщению сведений о каталитическом влиянии элементов 2-й группы, представляет интерес вследствие различия в летучести солей. В случае протекания данной реакции в газовой фазе соединения кадмия, обладающие обычно большей упругостью паров, чем цинковые, должны были бы показать более резкий каталитический эффект. Опыты показали, однако, что активности солей кадмия и цинка весьма близки. Для изучения влияния изменения анионной части соли были проведены сопоставления цинкацетата, цинкбензоата, цинксульфата и хлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная аппаратура и методика гетерогенно-каталитических синтезов были аналогичны применявшимся ранее [3, 4]. Для контроля процесса отбирались пробы из газового потока после контактирования: устанавливалось содержание свободной кислоты и эфира. Температурный режим в контактной трубке контролировался двумя термопарами при входе реакционной смеси на контакт и в середине длины слоя катализатора. Диаметр реакционной трубки был равен 18 *мм*. Ацетилен, поступавший из баллона, дополнительно очищался от примеси паров ацетона, проходил через колонки с гератолом, промывался раствором щелочи и высушивался. Скорость тока ацетилена, которая обычно составляла 10 *л/час*, контролировалась реометром. Для приготовления катализатора магний- и кадмийацетат, а также соли цинка нескольких кислот (бензойной, серной, фосфорной, хлористоводородной) наносились на активированный уголь марки АГ.

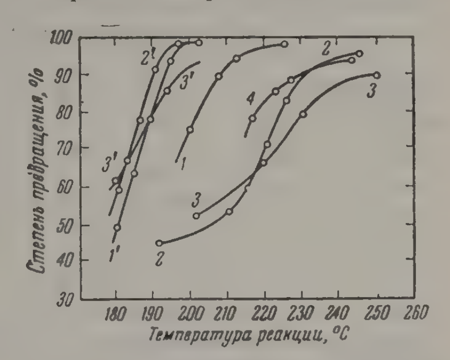
Время пребывания реагентов в зоне катализатора, подсчитанное с учетом пористости катализатора, т. е. по значениям насыпного и

истинного удельных весов, составляло для кадмиевой соли приблизительно 3,5 сек., для магнийацетата ~7 сек. Соотношение реагентов составляло ~20 молекул ацетилена на 1 молекулу кислоты. Результаты опытов приведены на фиг. 1. Кривые *1, 2, 3* относятся к кадмийацетатному катализатору, пунктирные кривые *1′*, *2′* и *3′* к катализаторам, содержащим соответственно эквимолекулярные количества цинкацетата. По концентрации соли на носителе кривая *3′* приблизительно со-



Фиг. 1. Каталитическая активность уксуснокислых солей кадмия, магния и цинка:

1—27% кадмийацетата; *1′*—21% цинкацетата; *2* — 18% кадмийацетата; *2′* — тата; *3′* — 8% уксуснокислого цинка; 14,3% цинкацетата; *3* — 10,3% кадмийаце- *4* — 11,4% магниевой соли



Фиг. 2. Сопоставление каталитической активности нескольких цинковых солей:

1 — 15% цинкбензоата на угле АГ2; *2*—10% цинксульфата на угле АГ2; *3* — 6,3% цинкфосфата на угле АГ3; *4* — 7,1% хлористого цинка на угле АГ3; *1′* и *2′* — 9,3 и 12% цинкацетата на угле АГ2; *3′*—10% цинкацетата на угле АГ3

ответствует кривой *4* для магнийацетата, но в последнем случае вследствие меньшей активности магниевой соли была увеличена длительность контактирования.

Из фиг. 1 видно, что катализаторы с солями цинка и кадмия весьма близки по активности, а для менее активного магниевого катализатора температурный интервал реакции был значительно сдвинут в сторону более высокой температуры.

Опыты с применением в качестве катализаторов цинковых солей разных кислот — бензойной, фосфорной, серной и хлористоводородной — проводились в условиях, аналогичных указанным выше. Результаты приведены на фиг. 2. В опытах с цинкбензоатом и цинксульфатом (кривые *1* и *2*) длительность контактирования была 3,5 сек. Для сопоставления с ними приведены соответствующие данные (кривые *1′* и *2′*) для цинкацетатных катализаторов. Кривая *3* для цинкфосфата (длительность контактирования ~7 сек.) может сравниваться с кривой *3′*. В близких к последнему случаю условиях были проведены опыты с хлористым цинком.

Как видно из фиг. 2, изменение анионной части катализатора привело к некоторому, в отдельных случаях небольшому, снижению каталитической активности. Применение цинковых солей минеральных кислот, по сравнению с цинкбензоатом, отражается более резко на эффективности катализаторов. Так, например, для катализатора хлористого цинка температурный интервал реакции был выше приблизительно на 30—40°, чем для цинкацетата. Рассматриваемые соли могут быть расположены в порядке убывающей активности в следующий ряд: ацетат — бензоат — хлорид — сульфат — фосфат.

Для установления возможного химического взаимодействия паров уксусной кислоты с катализатором и частичного замещения анионной части на ацильную группу были поставлены более длительные опыты взаимодействия ацетилена с уксусной кислотой с применением цинк-

бензоатного катализатора. Как показывает таблица, активность катализатора во время опыта медленно повышалась, что указывает на постепенное образование в контактной массе цинкацетата.

В другом опыте пары бензойной кислоты в условиях, аналогичных применявшимся нами для синтеза винилбензоата [5], пропускались над цинкацетатным катализатором, содержавшим 19,3% соли. При разгонке конденсата, наряду с винилбензоатом, было обнаружено небольшое количество винилацетата. Результаты этих опытов не оставляют сомнения в наличии химического взаимодействия кислотных компонентов реакции с катализатором.

Таблица

Длительность процесса в часах	Степень превращения в %
12	76
19	78
22	81

В соответствии с полученными результатами можно сделать заключение о том, что соединения элементов 2-й группы периодической системы — цинка и кадмия, в меньшей мере магния — активируют ацетилен преимущественно по тройной связи. Как выше уже отмечалось, хорошо известна [10—14] каталитическая активность солей ртути в реакциях присоединения к ацетилену, а также солей бария [15]. Учитывая опубликованные цитированные выше экспериментальные данные, следует признать, что для солей элементов 2-й группы в значительно меньшей мере, чем для меди и 8-й группы, характерна активация по связи C—H, способствующая развитию реакций этинилирования, самораспада, образования купрена и некоторым другим. Таким образом, для большинства элементов 2-й группы может быть проведена аналогия в отношении каталитической эффективности в реакциях ацетилена.

Из приведенных на фиг. 1 и 2 результатов можно сделать также заключение о том, что взаимодействие ацетилена с кислотой протекает на поверхности катализатора, а не в паровой, объемной фазе. В этом последнем случае каталитическая активность различных солей зависела бы, в значительной мере, от упругости пара соли и повышалась бы в ряду цинк — кадмий — ртуть. Однако эквимолекулярные количества цинк- и кадмийацетата оказались весьма близкими по эффективности. Цинковые соли неорганических кислот требуют применения более высоких температур. Вместе с тем, получение и в этих условиях высоких степеней превращения уксусной кислоты также говорит о малом влиянии летучести соли на каталитическую эффективность в данной реакции.

Полученные результаты находятся в соответствии с установленной нами, уже отмеченной выше, малой каталитической активностью цинкацетата и активированного угля, примененных раздельно в качестве катализаторов. Совместное же использование усиливает активность в десятки раз. Следовательно, распределение каталитически действующей соли в тонком поверхностном слое и протекание реакции на поверхности катализатора обусловливают основной каталитический эффект.

Полученные результаты показывают, что замена катиона соли может более резко отразиться на каталитической активности, чем замена аниона: катионная часть определяет величину, а также изменение характера активации молекулы ацетилена. Для ацильного радикала на первый план выступает другая роль — хемосорбционная. Можно предположить, что адсорбция паров уксусной кислоты, очевидно, наиболее ясно выраженная, в случае применения уксуснокислой соли переходит в хемосорбцию и далее — в химическое соединение с ацетиленом, предварительно координационно-связывающимся с солью катализатора. Вопрос о возможном специфическом действии угля и сопоставлении его с другими носителями требует дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения каталитической активности уксуснокислых солей кадмия, магния и цинковых солей нескольких кислот установлено влияние изменения катионной и анионной частей соли на превращение уксусной кислоты в процессе гетерогенно-контактного парофазного синтеза винилацетата.

2. Высказаны соображения об однотипном влиянии элементов 2-й группы периодической системы на реакционноспособность ацетилена.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 19.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Козлов и С. Я. Чумаков, Ж. прикл. химии **31**, 143 (1958).
2. Noburu Jamada, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 78, 252 (1957); Chem. Abstrs. **51**, 1495 (1957).
3. С. Н. Ушаков, Е. Н. Ростовский и И. А. Арбузова, Ж. прикл. химии **13**, 1629 (1940).
4. Е. Н. Ростовский и И. А. Арбузова, Ж. прикл. химии **32**, 2258 (1959).
5. Е. Н. Ростовский, Ж. прикл. химии **32**, 2691 (1959).
6. Е. Н. Ростовский, А. Н. Баринова и А. И. Волкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1379.
7. E. Baum, H. Deutsch, W. Hermann, M. Mugdan, Герман. пат. 403784 (1924); 485271 (1927).
8. W. Reppe, W. Wolf, пат. США 2017355; Chem. Abstr. **29**, 8001 (1935).
9. W. Reppe, W. Wolf, Швед. пат. 74793, 1934; Chem. Zbl. **1936**, II, 3846.
10. М. Г. Кучеров, Ber. **14**, 1532 (1881).
11. М. Г. Кучеров, Ber. **17**, 13 (1884).
12. G. Morrison, T. Show, Chem. Met. Engng. **40**, 293 (1933).
13. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, Ж. общ. химии **7**, 43, 262 (1937).
14. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Е. Борисов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1945**, 137.
15. Дж. Копенхавер и М. Бигелоу, Сб. «Химия ацетилена», ИЛ, М., 1954, стр. 170, 172.
16. G. Egloff, C. Lowry, R. Schaad, J. Phys. Chem. **36**, 1457 (1932).
17. E. Tiede, W. Jenisch, Brennstoff-Chemie 2, 5 (1921); Chm. Zbl. **1921**, 1, 727.
18. Ю. Ньюлэнд и Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947, стр. 251.
19. В. Реппе, Сб. «Химия ацетилена», ИЛ, М., 1954, стр. 284.
20. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 8.
21. Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена, дополнения А. Д. Петрова, ИЛ, М., 1947, стр. 300.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

С. Л. СОЛЕНОВА, Т. Л. ХОЦЯНОВА и Ю. Т. СТРУЧКОВ

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГАЛОИДБЕНЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Настоящая работа излагает результаты предварительного рентгенографического исследования 15 имевшихся в нашем распоряжении полигалоидбензолов и их производных, проведенного с целью общей кристаллохимической характеристики этих объектов и отбора наиболее перспективных в отношении полного структурного анализа для установления конформаций их молекул. Эти конформации могут оказаться необычными из-за существенных пространственных затруднений [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для всех изучавшихся кристаллов были проведены гониометрические измерения на двукружном гониометре Чапского и построены стереографические проекции. Однако из-за бедности огранки, в частности из-за отсутствия граней головок, характерной для кристаллов органических соединений, результаты гониометрических измерений в большинстве случаев не позволяли сделать однозначных выводов о симметрии кристаллов. Почти все изученные кристаллы были проверены на наличие пьезоэффекта. Результаты этой проверки были полезны при выборе пространственной группы.

Для всех объектов были определены параметры элементарных ячеек, пространственные группы и число молекул в ячейке, а также рассчитаны объемы ячеек и коэффициенты упаковки. Рентгенографическое исследование проводилось методами качания, Лауэ, фотографирования обратной решетки и рентгеногониометра Вейссенберга. Рентгенограммы качания, снимавшиеся на камере РКОП, использовались для определения периодов ячейки. Рентгенгониометрические методы, преимущественно метод фотографирования обратной решетки, применялись для определения закономерных погасаний, т. е. пространственных групп, интенсивностей отражений для некоторых объектов, а также периодов ячейки и угла моноклинности для таких кристаллов, которые имели форму иголки, так что методом качания было удобно определять период только в направлении наибольшей вытянутости. Метод Лауэ служил для ориентировки плохо образованных и ограненных кристаллов, которых было довольно много. Большинство рентгенограмм было получено на неотфильтрованном медном излучении. Рентгенограммы на молибденовом излучении снимались только для нескольких объектов с целью определения интенсивностей. Многие из изучавшихся кристаллов быстро разлагаются на воздухе, особенно под воздействием рентгеновских лучей; их приходилось снимать, покрыв слоем шеллачного лака, что заметно увеличивало продолжительность жизни кристалла.

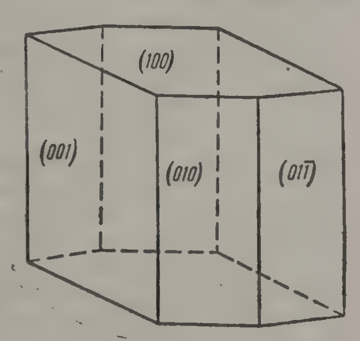
Плотности большинства кристаллов были измерены гидростатическим взвешиванием в жидкости Дюбуэна; они лежат в пределах от 1,70 до 2,90. Для некоторых объектов плотность экспериментально не определялась, а рассчитывалась в предположении, что коэффициент упаковки имеет обычную для органических кристаллов величину 0,7.

По найденным экспериментальным параметрам ячейки рассчитывались ее объем, число молекул и коэффициент упаковки. Объем молекулы, необходимый для расчета коэффициента упаковки, находился в предположении, что молекула состоит из шаровых сегментов, описанных межмолекулярными радиусами. Мы использовали идеальные модели молекул и значения радиусов и длин связей, приведенные в сообщении I данной серии статей [1].

Результаты исследования приведены в таблице, где указаны параметры ячейки, число молекул, молекулярный вес, объем ячейки, плотность рентгеновская ρ_{H_p} и экспериментальная $\rho_{изм}$, положение занимаемое молекулой в ячейке, ее собственная симметрия и симметрия в кристалле, пространственная группа, результат пьезоэлектрического испытания, объем молекулы и коэффициент упаковки.

1,3,4,5-Тетрахлорбензол (т. пл. 54—55°) хорошо кристаллизуется из этилового спирта и бензола в виде прозрачных толстых иголок. Угол погасания с длинным направлением кристалла (ось *a*) составляет 70,9°. Грани головок выражены плохо; главная зона образована гранями ромбической призмы {011}. Кристаллы на воздухе темнеют и под действием рентгеновых лучей разрушаются, поэтому съемка производилась с кристаллов, покрытых шеллаком. Число молекул в ячейке оказалось удвоенным.

3,4,5-Трихлорнитробензол (т. пл. 71°) кристаллизуется из этилового спирта в виде достаточно совершенных толстых бледно-желтых пластинок в форме параллелограмма. Угол погасания с длинным ребром пластинки (ось *a*) равен 35,8°. Простые формы — пинакоиды {001} (основные грани пластинки), {010}, {01$\bar{1}$} и {100}. Кристаллы устойчивы на воздухе и к действию рентгеновых лучей. Угловые константы триклинной ячейки определены рентгенографически, так как грани {100} несовершенны. Число молекул в ячейке удвоенное. Изображение кристалла дано на фиг. 1.



Фиг. 1. Кристалл 3,4,5-трихлорнитробензола

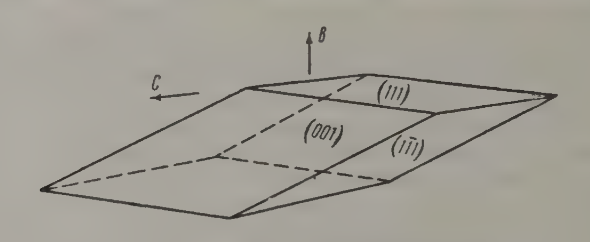
Хлоргидрат 3,4,5-трихлоранилина (т. пл. 200—210° с разложением) кристаллизуется плохо; из растворов в бензоле и хлороформе выпадают очень тонкие желтые иголки. Наиболее подходящей в качестве растворителя оказалась смесь воды и этилового спирта в отношении 1 : 1, из которой выросли более толстые, прозрачные, светло-желтые иголки. Угол погасания с осью иголки (ось *a*) составляет 8,0°. Грани головки измерить не удалось. Основная зона образована гранями пинакоида {010} и ромбической призмы {011}. Кристаллы устойчивы к действию рентгеновых лучей и очень хорошо снимаются. По интенсивности отражений типа *0kl* рассчитана проекция межатомной функции и определены координаты атомов хлора.

2,6-Дибромхлорбензол (т. пл. 73°) хорошо кристаллизуется из этилового спирта в виде прозрачных ромбиков. Погасания в скрещенных николях по диагоналям ромба; угол между его ребрами 112°. Простые формы: пинакоид {001} и ромбическая призма {111}. Число молекул в

ячейке удвоенное; изоморфен 1,2,3-трибромбензолу и 2,6-дибромйодбензолу.

2,4,6-Трихлорбромбензол (т. пл. 64—65°) кристаллизуется из этилового спирта в прозрачные светло-желтые толстые иглы. Погасание параллельно длинному направлению иглы. Грани головки отражений не дают. Простые формы — тетрагональные призмы {110} (более развитые грани) и {100}. Кристаллы устойчивы к действию рентгеновых лучей и очень хорошо снимаются на медном и молибденовом излучении. Молекулы занимают частное положение на плоскостях симметрии.

1,2,3-Трибромбензол (т. пл. 87—88°) ромбические толстые пластинки из этилового спирта (фиг. 2). Угол между ребрами наиболее развитой ромбической грани равен 115°; погасания по диагоналям ромба. Про-



Фиг. 2. Кристалл 1,2,3-трибромбензола

стые формы — пинакоид {001} и ромбическая призма {$\bar{1}$11}. Кристаллы снимаются хорошо, но разлагаются при длительном действии рентгеновых лучей. Изоморфен 2,6-дибромхлор- и 2,6-дибромйодбензолу. Число молекул в ячейке удвоенное.

2,4,6-Трихлорйодбензол (т. пл. 55°) кристаллизуется в бесцветные иглы из петролейного эфира и метилового спирта. Угол погасания с длинным направлением иголки составляет 22,3°. Грани головок отсутствуют, основная зона (ось *a*) образована гранями пинакоида {001} и ромбических призм {011} и {021}. Кристаллы вполне устойчивы к действию рентгеновых лучей и очень хорошо снимаются на медном и молибденовом излучении.

2,6-Дибромйодбензол (т. пл. 99—100°) кристаллизуется в прозрачные ромбические пластинки из этилового спирта. Угол между ребрами ромба 105°. Погасания по диагоналям ромба. Простые формы — пинакоид {001} и ромбическая призма {111}. Кристаллы снимаются хорошо, но разрушаются при длительном действии рентгеновых лучей. Изоморфен 2,6-дибромхлорбензолу и 1,2,3-трибромбензолу.

Фиг. 3. Кристалл 3,5-дибром-4-йоднитробензола

3,5-Дибром-4-йоднитробензол (т. пл. 135—136°) кристаллизуется из бензола в виде бурых, удлиненных пластинок или призм (фиг. 3); в спирте растворим плохо. Угол погасания с длинным направлением призмы (ось *a*) составляет 75,7°. Простые формы — ромбическая призма {011} и пинакоид {101}. Кристаллы устойчивы к действию рентгеновых лучей. Число молекул в ячейке удвоенное.

3,4,5-Трийоднитробензол (т. пл. 161—162°) кристаллизуется из этилового спирта и бензола в виде призм желтого цвета, неустойчивых на воздухе. Грани головок выражены плохо, главная зона (ось *a*) образована гранями ромбической призмы {011}. Кристаллы неустойчивы к действию рентгеновых лучей и плохо снимаются. Число молекул в ячейке удвоенное.

Таблица

Результаты рентгенографического исследования полигалоидбензолов и их производных

Номер по пор.	Наименование	Структурная формула и мол. вес (*M*)	Параметры ячейки (периоды в Å)	Число молекул в ячейке и их положение	Собственная симметрия молекулы	Сингония, пространственная группа, пьезоэффект	Собственный объем молекулы в Å³	Коэффициент упаковки k_n (n — число молекул)
1	1,3,4,5-Тетрахлорбензол	Cl, Cl, Cl, Cl $M=216$	$a=3,84\pm0,01$ $b=23,99\pm0,10$ $c=17,08\pm0,03$ $\beta=92,5°\pm1°$ $\rho_p=1,84$ $V=1572$ Å³	$n=8$ Общее, удвоенное	*mm*	Моноклинная; $P\ 2_1/c$; нет пьезоэффекта	143,8	$k_8=0,73$
2	3,4,5-Трихлорнитробензол	Cl, Cl, Cl, NO_2 $M=226,5$	$a=7,63\pm0,04$ $b=7,87\pm0,01$ $c=14,59\pm0,05$ $\alpha=67°42'\pm20'$ $\beta=81°14'\pm20'$ $\gamma=80°48'\pm20'$ $\rho_{изм}=1,97$ $\rho_p=1,795$ $V=837$ Å³	$n=4$ Общее, удвоенное	*mm* или 2	Триклинная; $P\bar{1}$; нет пьезоэффекта	145,8	$k_4=0,70$
3	Хлоргидрат 3,4,5-трихлоранилина	Cl, Cl, Cl, $NH_2 \cdot HCl$ $M=243,0$	$a=3,92\pm0,01$ $b=13,28\pm0,01$ $c=15,02\pm0,01$ $\beta=101,5°\pm0,5°$ $\rho_p=2,15$ $V=757$ Å³	$n=4$ Общее	*mm*	Моноклинная; $P\ 2_1/c$; нет пьезоэффекта	152,1	$k_4=0,80$
4	2,6-Дибромхлорбензол	Br, Cl, Br $M=270,0$	$a=12,84\pm0,05$ $b=8,38\pm0,06$ $c=15,49\pm0,10$ $\beta=113°30'\pm30'$ $\rho_p=2,37$ $V=1524$ Å³	$n=8$ Общее, удвоенное	*mm*	Моноклинная; $P\ 2_1/c$; нет пьезоэффекта	141,5	$k_8=0,74$

(Продолжение табл.)

Номер по пор.	Наименование	Структурная формула и мол. вес (M)	Параметры ячейки (периоды в Å)	Число молекул в ячейке и их положение	Собственная симметрия молекулы	Сингония, пространственная группа, пьезоэффект	Собственный объем молекулы в Å³	Коэффициент упаковки κ_n (n — число молекул)
5	2,4,6-Трихлорбромбензол	Br, Cl, Cl, Cl; $M=260,4$	$a=b=14,28\pm0,10$ $c=3,99\pm0,01$ $\rho_p=1,32$ $V=814$ Å³	$n=4$ Частное положение на плоскости m	mm	Тетрагональная; $P\bar{4}2_1m$; есть пьезоэффект	150,2	$\kappa_{n4}=0,74$
6	1,2,3-Трибромбензол	Br, Br, Br; $M=314,8$	$a=13,03\pm0,05$ $b=8,29\pm0,08$ $c=15,56\pm0,06$ $\beta=113°\pm1°$ $\rho_p=2,73$ $V=1546$ Å³	$n=8$ Общее, удвоенное	mm	Моноклинная; $P2_1/c$; нет пьезоэффекта	147,9	$\kappa_{n8}=0,77$
7	2,4,6-Трихлорйодбензол	J, Cl, Cl, Cl; $M=307,4$	$a=4,05\pm0,01$ $b=21,69\pm0,10$ $c=9,78\pm0,06$ $\beta=101°21'\pm30'$ $\rho_{изм}=2,3$ $\rho_p=2,44$ $V=842$ Å³	$n=4(3,77)$ Общее	mm	Моноклинная; $P2_1/c$; нет пьезоэффекта	156,4	$\kappa_{n4}=0,74$
8	2,6-Дибромйодбензол	J, Br, Br; $M=361,8$	$a=13,45\pm0,05$ $b=8,50\pm0,02$ $c=7,83\pm0,08$ $\beta=112°\pm1°$ $\rho_p=2,91$ $V=830$ Å³	$n=4$ Общее	mm	Моноклинная; $P2_1/a$; нет пьезоэффекта	154,1	$\kappa_{n8}=0,74$

(Продолжение табл.)

Номер по пор.	Наименование	Структурная формула и мол. вес (М)	Параметры ячейки (периоды в Å)	Число молекул в ячейке и их положение	Собственная симметрия молекулы	Сингония, пространственная группа, пьезоэффект	Собственный объем молекулы в Å^3	Коэффициент упаковки κ_n (n—число молекул)
9	3,5-Дибром-4-йоднитробензол	J; Br, Br; NO_2; $M=406,9$	$a=9,06\pm0,01$ $b=20,11\pm0,01$ $c=10,30\pm0,03$ $\beta=91^\circ\pm1^\circ$ $\rho_{изм}=2,58$ $\rho_p=2,90$ $V=1876$ Å^3	$n=8(7,12)$ Общее, удвоенное	mm или 2	Моноклинная; $P\ 2_1/a$; нет пьезоэффекта	171,2	$\kappa_{n_8}=0,73$
10	3,4,5-Трийоднитробензол	J; J, J; NO_2; $M=500,7$	$a=7,28\pm0,06$ $b=17,43\pm0,20$ $c=16,72\pm0,06$ $\beta=91^\circ30'\pm30'$ $\rho_{изм}=2,84$ $\rho_p=3,15$ $V=2122$ Å^3	$n=8(7,21)$ Общее, удвоенное	mm или 2	Моноклинная; $P\ 2_1/c$; нет пьезоэффекта	183,5	$\kappa_{n_8}=0,69$
11	2,4,6-Трихлорнитробензол	Cl; Cl, Cl; NO_2; $M=226,5$	$a=8,87\pm0,06$ $b=12,32\pm0,05$ $c=7,87\pm0,04$ $\beta=109^\circ\pm1^\circ$ $\rho_{изм}=1,77$ $\rho_p=1,77$ $V=857$ Å^3	$n=4(4,00)$ Частное положение на осях 2	mm или 2	Моноклинная; $A\ 2/a$; нет пьезоэффекта	145,8	$\kappa_{n_4}=0,68$
12	2,4,6-Трихлоранилин	Cl; Cl, Cl; NH_2; $M=196,5$	$a=16,58\pm0,03$ $b=3,90\pm0,03$ $c=13,74\pm0,17$ $\beta=117^\circ\pm1^\circ$ $\rho_p=1,66$ $V=792$ Å^3	$n=4$ Общее, удвоенное	mm	Моноклинная; $P\ 2_1$; есть пьезоэффект	129,7	$\kappa_{n_4}=0,66$

(Продолжение табл.)

Номер по пор.	Наименование	Структурная формула и мол. вес (M)	Параметры ячейки (периоды в Å)	Число молекул в ячейке и их положение	Собственная симметрия молекулы	Сингония, пространственная группа, пьезоэффект	Собственный объем молекулы в Å³	Коэффициент упаковки k_n (n—число) молекул
13	Хлоргидрат 2,6-дихлор-4-нитроанилина	NO_2; Cl, Cl; $NH_2 \cdot HCl$ $M=243,5$	$a=3,72\pm0,1$ $b=17,86\pm0,02$ $c=23,84\pm0,28$ $\beta=93°\pm1°$ $\rho_p=2,06$ $V=1583$ Å³	$n=8$ Общее, удвоенное	m или 2	Моноклинная; $P2_1/c$ нет пьезоэффекта	154,1	$k_{n_8}=0,78$
14	2,6-Диброманилин	NH_2; Br, Br $M=250,8$	$a=16,43\pm0,05$ $b=4,43\pm0,01$ $c=10,31\pm0,02$ $\rho_p=2,23$ $V=750$ Å³	$n=4$ Общее	mm или m	Ромбическая; $P\ 2_12_12_1$; есть пьезоэффект	127,4	$k_{n_4}=0,68$
15	2,6-Дийод-4-нитроанизол	OCH_3; J, J; NO_2 $M=405,0$	1) $a=15,25\pm0,04$ $b=16,35\pm0,08$ $c=8,43\pm0,03$ $\beta=98°50'\pm30'$ $\rho_{изм}=2,38$ $\rho_p=2,61$ $V=2077$ Å³	$n=8(7,31)$ Общее	m	Моноклинная; $C\ 2/c$; нет пьезоэффекта	182,3	$k_{n_8}=0,70$
		1) α-модификация (пластинки) 2) β-модификация (иголки)	2) $a=15,48\pm0,03$ $b=16,31\pm0,05$ $c=4,23\pm0,01$ $\rho_{изм}=2,38$ $\rho_p=2,53$ $V=1068$ Å³	$n=4(3,77)$ Частное на плоскостях симметрии	m	Ромбическая; $P_{вam}$ нет пьезоэффекта	182,3	$k_{n_4}=0,69$

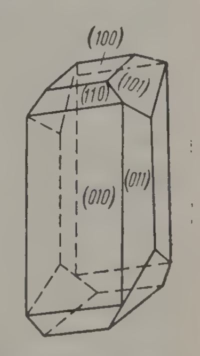
2,4,6-Трихлорнитробензол (т. пл. 70—71°) хорошо кристаллизуется из этилового спирта и бензола в виде утолщенных игл и вытянутых пластинок. Угол погасания с длинным направлением кристалла (ось a) ~45°. Отчетливо выражены только грани основной зоны, относящиеся к простым формам — пинакоиду {010} и ромбической призме {011}. Кристаллы устойчивы на воздухе и к действию рентгеновых лучей. Рассчитана проекция межатомной функции на грань bc, по которой определены координаты атомов хлора.

2,4,6-Трихлоранилин (т. пл. 76—77°) хорошо кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты и водного спирта в виде бесцветных игл с прямым погасанием. Присутствуют только грани основного пояса (ось b), принадлежащие пинакоидам {100}, {001} и {101}. Кристаллы хорошо снимаются и устойчивы к действию рентгеновых лучей. По погасаниям возможны пространственные группы $P2_1$ и $P2_1/m$, однако вторая из них отвергается наличием пьезоэффекта. Таким образом, число молекул в ячейке (4) оказывается удвоенным.

Хлоргидрат 2,6-дихлор-4-нитроанилина (т. пл. 194—195°) кристаллизуется плохо (из метилового спирта очень тонкие желтые иглы). Угол погасания с длинным направлением иглы (ось a) ~8°. Из-за несовершенства кристаллов гониометрическое измерение провести не удалось. Кристаллы быстро разлагаются при съемке. Число молекул в ячейке удвоенное.

2,6-Диброманилин (т. пл. 87—88°) кристаллизуется из этилового спирта в виде прозрачных игл с прямым погасанием. На гониометре удалось промерить только грани основного пояса (ось b), относящиеся к простым формам — ромбическим признакам {101} и {201}. Кристаллы на воздухе неустойчивы, но при покрытии шеллачным лаком снимаются хорошо.

2,6-Дийод-4-нитроанизол (т. пл. 134—135°). Из насыщенного раствора в бензоле в интервале 18—25° одновременно выпадают кристаллы двух типов — желтоватые пластинки (фиг. 4) и бесцветные иглы. Рентгенографически доказано, что они относятся к двум различным модификациям — α (пластинки) и β (иглы), причем точка перехода α⇄β должна находиться в указанном температурном интервале. Соотношение α : β зависит от скорости кристаллизации. Несовершенство огранки кристаллов β-формы не допускает гониометрического измерения. Для кристаллов α-формы угол погасания с осью a (длинное направление) составляет 19°; простые формы — пинакоиды {100}, {101}, {010} и ромбические призмы {011} и {110}.



Фиг. 4. Кристалл α-формы 2,6-дийод-4-нитроанизола

———

Интересно отметить, что у 8 из 16 исследованных кристаллов число молекул в ячейке оказалось удвоенным, что указывает на «ассоциацию» молекул в кристалле [2]. Коэффициенты упаковки для всех изученных соединений достаточно высоки. Реже, чем можно было бы ожидать при замене одного галоида на другой, мы сталкиваемся с изоморфизмом (изоморфны только 2,6-дибромхлорбензол, 1,2,3-трибромбензол и 2,6-дибромйодбензол).

Авторы выражают искреннюю благодарность М. Н. Деминой за синтез 13 объектов исследования, П. П. Шорыгину за предоставление кристаллов 3,5-дибром-4-йоднитробензола и 2,6-дийод-4-нитроанизола и А. А. Воронкову — за определение пьезоэффекта кристаллов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено гониометрическое измерение кристаллов 15 полигалоидбензолов и их производных с существенными пространственными затруднениями в молекулах.

2. Определены параметры элементарных ячеек, пространственные группы и некоторые другие кристаллохимические характеристики этих объектов.

3. Установлен диморфизм 2,6-дийод-4-нитроанизола.

4. Для двух объектов (хлоргидрат 3,4,5-трихлоранилина и 2,4,6-трихлорнитробензол) определены координаты тяжелых атомов, для одного — полная структура (2,4,6-трихлорбромбензол).

5. Из числа изученных отобраны объекты, наиболее перспективные в отношении полного структурного анализа.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Т. Стручков и С. Л. Соленова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 104.
2. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и Н. И. ЕРШОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 27. АКТИВНОСТЬ НЕПРОМОТИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОВЫХ КОНТАКТОВ НА РАЗНЫХ НОСИТЕЛЯХ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ЭТИЛЕНА

Из данных, изложенных в предыдущем сообщении [1], видно, что непромотированный Co-кизельгур (кисатиби)-контакт активен в синтезе углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена, но обладает повышенными гидрирующими свойствами. Целью настоящей работы является исследование активности в той же реакции непромотированного кобальтового контакта, отложенного на других носителях помимо кизельгура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [2]. Опыты проводились при 190° и атмосферном давлении со смесями $C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$, содержавшими 4—6% CO, в проточной системе. Объемная скорость исходного газа составляла примерно 100 час$^{-1}$. Катализаторы готовились, как правило, осаждением карбонатом калия из раствора нитрата кобальта в присутствии носителя и восстанавливались водородом при 450° в течение 5 час. Контакты содержали 2,5—5,0 *г* Co; длина слоя в реакционной трубке была 20—40 *см*. В качестве носителя кобальтового контакта применялись соединения разных классов: окислы металлов, гидроокиси, карбонаты, силикаты, алюмосиликаты и др.

Носитель — гидрат окиси кальция. Контакт 1. Co—$Ca(OH)_2$ (1 : 4) был совершенно неактивен: ни жидкого конденсата, ни газоля не было получено. Контракции газа не наблюдалось (табл. 1).

Таблица 1

Активность Co-контакта, нанесенного на разных носителях

Номер контакта	Носитель	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Контракция в %	Суммарный выход углеводородов	
					в *мл/м*^{3}	в *мл/л·час*
1	$Ca(OH)_2$	10	90	0,0	0,0	0,0
2	$CaCO_3$	10	90	33,0	35,0	3,0
3	$BaCO_3$	5	86	16,4	0,0	0,0
4	MgO	10	90	0,0	0,0	0,0
5	Cr_2O_3	5	76	42,0	158,0	11,0
		5	76	33,0	36,0	2,5

Носители — карбонаты щелочно-земельных металлов. Как видно из табл. 1, контакт 2 Co — $CaCO_3$ (1 : 2) и контакт 3 Co — $BaCO_3$ (1 : 3) обладают некоторой гидрирующей способностью (контракция

газа составляет 16,4—33,0%), но не обладают конденсирующими свойствами. Контакт, содержавший $CaCO_3$, был несколько более активен, чем контакт с носителем $BaCO_3$.

Носитель — окись магния. Контакт 4 Co—MgO (1 : 1) оказался совершенно неактивным ни к гидрированию, ни к гидроконденсации и гидрополимеризации (табл. 1). Из приведенных данных видно, что гидроокись кальция, карбонаты щелочно-земельных металлов и окись магния непригодны в качестве носителя Co-контакта.

Носитель — окись хрома. Контакт 5 Co—Cr_2O_3 (1 : 4) был мало активен и совершенно нестоек каталитически. После 5 час. работы активность резко упала (табл. 1).

Носитель — окись алюминия. Как видно из одного из предыдущих сообщений [3], окись алюминия заслуживает внимания в качестве носителя Co — ThO_2-контакта. Получаемый при этом катализатор не только регенерируется, но после регенерации приобретает бо́льшую активность, чем начальная. В этих условиях выход жидкого конденсата достигает в среднем за 22 часа работы 545 *мл/м*³, или 43 *мл/л. час,* причем выход газоля составляет 239 *мл/м*³.

Представляло интерес исследовать окись алюминия в качестве носителя для непромотированного Co-контакта в той же реакции. Результаты приведены в табл. 2. Отметим, что окись алюминия сама по себе не проявляет ни конденсирующих, ни гидрирующих свойств в условиях этой реакции.

Контакт 6 Co — Al_2O_3 (1 : 2) приготовлен совместным осаждением карбонатом калия из раствора нитратов кобальта и алюминия. Этот контакт совершенно не обладал конденсирующими свойствами, но гидрировал этилен в этан. Из данных о контракции и составе исходного и конечного газов найдено, что этилен и водород реагировали на 60—65%; окись углерода в реакцию не вступала. Практически весь прореагировавший этилен гидрировался в этан. Жидкого конденсата и газоля получено не было.

Контакт 7 Co — Al_2O_3 (5 : 1) приготовлен таким же способом, как и контакт 6. Как видно из табл. 2, увеличение соотношения компонентов в сторону кобальта сообщает контакту значительную активность. При объемной скорости исходного газа 300 час$^{-2}$ выход углеводородов составляет до 50 *мл/л.час.* Гидрирующая способность контакта снижается, и только ~50% прореагировавшего этилена превращается в этан. Этилен вступает в реакцию на 86—89%, водород — на 72—89% и окись углерода на 70—80%.

Контакт 8 Co—Al_2O_3 (1 : 5) получался осаждением из раствора нитрата кобальта в присутствии продажной Al_2O_3.

Контакт 9 такой же, как контакт 8, но взято его в два раза меньше.

Контакт 10 такой же, как контакт 8, но восстанавливался при 450° в течение 3,5 час., а не 5 час.

Из табл. 2 видно, что температура восстановления в интервале 400—450° не оказывает особого влияния на активность катализатора, если не считать несколько большего выхода газоля, получающегося на контакте, восстановленном при 450°. Как и в случае промотированного Co-контакта, после регенерации водородом в течение 5 час. при 450° контакт на окиси алюминия приобретает бо́льшую активность, чем начальная. Сравнение активности контактов Co — ThO_2 — Al_2O_3 (1 : 0, 18 : 5) (см. [3] и Co — Al_2O_3 (1 : 5) показывает, что добавка тория к Co — Al_2O_3 (1 : 5)-контакту только слегка повышает его активность (средний выход до регенерации 26,5 и 27 *мл/л. час,* после регенерации 43,4 и 42,1 *мл/л · час* соответственно).

Контакт 11 Co — Al_2O_3 — C (1 : 1 : 1) готовился осаждением из раствора нитрата кобальта карбонатом калия в присутствии смеси

Таблица 2

Активность контактов $Co—Al_2O_3$

Номер контакта	Состав контакта	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Контракция газа в %	Выход углеводородов (суммарный) в мл/м³	Выход углеводородов (суммарный) в мл/л·час	Выход газоля в мл/м³
6	$Co—Al_2O_3$ (1 : 2)	11	165	37	0	0	0
7	$Co—Al_2O_3$ (5 : 1)	10	300	58	205	50,4	54
8	$Co—Al_2O_3$ (1 : 5)	30	100	47	278	27,0*	135
8	То же после регенерации	5	110	69	466	46,0	135
9	$Co—Al_2O_3$ (1 : 5)	7	180	59	445	73,3	—
10	То же	15	80	52	291	20,7	75
10	То же после регенерации	10	100	61	474	42,1	187
11	$Co—Al_2O_3 : C$ (1 : 1 : 1)	15	105	60	335	32,7	177

* Без учета газоля.

Al_2O_3 и активированного угля. Этот контакт оказался активным (табл. 2).

Носители, содержащие SiO_2. Контакт 12 Co-силикагель готовился обработкой силикагеля 5%-ным раствором формиата кобальта при кипячении в течение 20 мин. и дальнейшим прогреванием (для разложения формиата и восстановления) в токе водорода при 240°. Как видно из табл. 3, контакт оказался неактивным. Контракция составляла 10% при объемной скорости 94 час$^{-1}$. Ни жидкого конденсата, ни газоля не было получено.

Контакт 13 Co-силикагель ($+Al_2O_3$); носителем служил тонко растертый силикагель, пропитанный 2,5%-ным раствором азотнокислого алюминия, отмытый от нитрат-ионов. На этом носителе кобальт осаждался обычным путем. Отношение Co : носитель = 1 : 1. Контакт получился совершенно неактивным, причем по внешнему виду можно заключить, что он не восстановился водородом.

Контакт 14 отличается от предыдущего только тем, что носитель до осаждения кобальта прогревался в токе воздуха при 450°.

Контакт 15 представлял собой контакт 13 после работы; на нем осаждалась обычным путем новая порция кобальта с последующей обработкой водородом при 450°. Этот контакт оказался сравнительно активным и стойким.

Контакт 16 $Co — Al_2O_3$ — силикагель (1 : 1 : 1) готовился осаждением кобальта из раствора нитрата карбонатом калия в присутствии смеси Al_2O_3 и силикагеля. Этот контакт оказался наиболее активным, однако после регенерации повышение активности было не очень значительным. Средний выход жидкого конденсата до и после регенерации составлял соответственно 424 *мл/м³*, или 40,0 *мл/л. час*, и 465 *мл/м³*, или 42,8 *мл/л · час*, при контракции газа соответственно 59 и 67%.

Сравнение свойств контактов 14 и 16 (табл. 3) показывает, что осаждение окиси алюминия на силикагеле приводит к образованию значительно менее эффективного носителя для Co-контакта, чем смешение Al_2O_3 с силикагелем и растирание смеси в ступке, как это делалось при приготовлении контакта 16.

Контакт 17 Co — силикагель — MnO готовился следующим образом. Носитель осаждался водным аммиаком из 50%-ного водного раствора нитрата марганца в присутствии силикагеля. После промывания от нитрат-ионов, сушки и прогревания в струе воздуха при 450° в течение 3 час. производилось осаждение кобальта на носителе, как обычно. Отношение Co : носитель = 1 : 2. Этот контакт оказался активным.

Контакт 18 отличался от контакта 17 лишь тем, что при приготовлении носителя нитрат марганца заменялся на нитрат железа. Контакт оказался неактивным.

Контакт 19 Co — пемза (1 : 2) имел в качестве носителя пемзу, прокаленную при 700° в электропечи и измельченную в порошок. Контакт оказался достаточно активным, но малостойким; после 10 час. работы активность контакта резко упала (табл. 3).

Таблица 3

Активность Co-контактов, отложенных на кремнеземных носителях

Номер контакта	Носитель	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час⁻¹	Контракция газа в %	Выход углеводородов (суммарный)		Выход газоля в *м/мл*³
					в *мл/м*³	в *мл/л·час*	
12	Силикагель	5	94	10	0	0	0
13	Силикагель (+Al_2O_3)	5	100	0	0	0	0
14	Силикагель (+Al_2O_3) (450°, воздух)	15	100	47	266	24,5	111
15	Co-силикагель (+Al_2O_3)	25	50	60	347	17,1	100
16	Силикагель—Al_2O_3	15	100	59	424	40,0	180
16	То же после регенерации	5	100	67	465	42,8	193
17	Силикагель—MnO	20	100	56	364	34,1	127
18	Силикагель—Fe	5	60	11	0	0	0
19	Пемза	10	90	61	461	37,0	197
19	Пемза	5	82	56	191	14,2	115

Носитель — муслюмовская глина. Ранее [3] было показано, что муслюмовская глина, в особенности прогретая при температуре 450°, является эффективным носителем Co — ThO_2-контакта, способствующим повышению общего выхода конденсата и, главным образом, выхода газоля при синтезе углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена. Так же установлено, что Co—Al_2O_3 (1 : 5)-контакт по своей активности мало чем отличается от контакта того же состава, но промотированного двуокисью тория. Поэтому имелось основание предполагать, что муслюмовская глина окажется эффективным носителем непромотированного Co-контакта. Результаты опытов, проведенных с подобными контактами, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Активность контактов Co—муслюмовская глина

Номер контакта	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час⁻¹	Контракция газа в %	Выход углеводородов (суммарный)		Выход газоля в *мл/м*³
				в *мл/м*³	в *мл/л·час*	
20	20	170	60	464	69	130
21	35	105	61	508	54	301
21*	65	110	63	498	51	281
21*	45	115	63	451	52	269
22	35	90	62	487	38	283
22*	60	90	66	483	38	280
22*	45	90	63	424	34	241

* Перед этим опытом контакт регенерировался водородом при 450° в течение 3 час.

Контакт 20 Co — муслюмовская глина (1 : 2) приготовлен осаждением из раствора нитрата кобальта в присутствии муслюмовской глины, предварительно прокаленной при температуре 450° в течение

5 час.; контакт восстанавливался, как обычно, водородом при температуре 450° в течение 5 час. Опыты с этим контактом показали, что он весьма активен (выход углеводородов — 464 *мл/м*³).

Контакт 21 отличается от предыдущего лишь тем, что глина предварительно прогревалась при 450° в течение 3 час. в токе воздуха.

Из табл. 4 видно, что при двух регенерациях контакта водородом при 450° по 3 часа он проработал почти на одном уровне активности в течение 145 час. со средним суммарным выходом конденсата 450—508 *мл/м*, или 51—54 *мл/л·час*, при объемной скорости 105—115 *л/л·час*. Контракция газа составляла 61—83%. Выход газоля в среднем составлял 270—300 *мл/м*³. Сравнение этих данных с результатами, полученными с контактом того же состава, но промотированным ThO_2 [3], показывает, что в данном случае промотирование мало отражается на степени активности катализатора. Непромотированный контакт на муслюмовской глине хорошо регенерируется и достаточно стоек. После 145 час. работы выход конденсата составлял еще 51 *мл/л·час*, что не намного меньше среднего выхода за 145 час. (53 *мл/л·час*)

Контакт 22 отличался от контакта 21 тем, что отношение Co : муслюмовская глина равно 1 : 5. Глина после прогревания в токе воздуха при 450° в течение 4 час. обрабатывалась на холоду концентрированной азотной кислотой в течение 15 час. с последующей отмывкой от $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- и NO_3'-ионов. Из табл. 4 видно, что контакт с меньшим содержанием кобальта получается несколько менее активным. За 140 час. работы средний выход конденсата составлял 424—487 *мл/м*³, или 34—38 *мл/л·час*, при объемной скорости 90 $час^{-1}$. Контракция составляла 62—66%. Средний выход газоля 241—283 *мл/м*³.

Из полученных данных видно, что муслюмовская глина, прогретая в токе воздуха при 450°, является весьма эффективным носителем для непромотированного кобальтового контакта, обусловливающим высокую активность и каталитическую стойкость Co-контакта.

Из рассмотрения полученных результатов следует, что вещества, имеющие основной характер, такие, как гидроокись кальция, карбонаты щелочно-земельных металлов, окись магния, не являются эффективными при их применении в качестве носителя осажденного кобальтового контакта в реакции синтеза углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена. Катализатор, отложенный на окиси хрома, был мало активен и каталитически нестоек. Активность же контактов, отложенных на окиси алюминия, была значительной. В последнем случае контакт должен быть получен не совместным осаждением его компонентов из раствора нитратов кобальта и алюминия, а путем осаждения катализатора из раствора нитрата кобальта в присутствии окиси алюминия. Контакт $Co\text{-}Al_2O_3$ отличается тем свойством, что после регенерации он приобретает активность бóльшую, чем начальная; его активность приближается к активности подобного же контакта, промотированного двуокисью тория.

Силикагель оказался неэффективным носителем. Силикагель, пропитанный раствором азотнокислого алюминия, также был неэффективен. Однако, будучи прогрет в струе воздуха при 450°, он уже представлял собой носитель средней эффективности (контакт 14). Смесь силикагеля и окиси алюминия, взятых в отношении 1 : 1, примененная как носитель, была весьма эффективна, однако получавшиеся контакты недостаточно хорошо регенерировались. Достаточно активным оказался катализатор, осажденный на силикагеле, на который наносилась осаждением гидроокись марганца. Замена последней на гидроокись железа приводила к совершенно неактивному контакту. Контакт, у которого носителем служила пемза, был активен, но каталитически мало стоек.

Наиболее эффективным из исследованных носителей оказалась муслюмовская глина, прогретая в струе воздуха при 450°. Осажденные на ней непромотированные Со-контакты отличались высокой активностью и каталитической стойкостью.

ВЫВОДЫ

1. Испытан ряд веществ в качестве носителя непромотированного кобальтового контакта в реакциях гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации последнего под действием окиси углерода.

2. $Ca(HO)_2$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, MgO, Cr_2O_3 и силикагель неэффективны. Al_2O_3 и силикагель, на котором осаждена окись марганца, эффективны, а смесь Al_2O_3 и силикагеля и, в особенности, муслюмовская глина, прогретая при 450° в токе воздуха, весьма эффективны в качестве носителя этого контакта.

Институт органической химии
Академии наук СССР
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
25.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 120.
2. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1465.
3. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2213.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

Я. Т. ЭЙДУС, И. В. ГУСЕВА и К. И. СЛОВЕЦКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 5. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ, КОБАЛЬТОВЫХ И ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

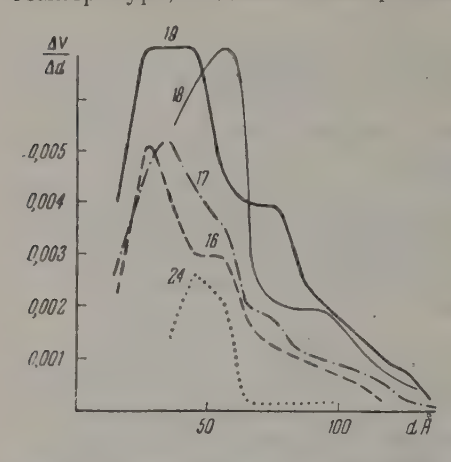
Окись алюминия, силикагель и синтетические алюмосиликаты, а также нанесенные на эти вещества металлы и окислы никеля, кобальта и железа, неоднократно испытывались в качестве катализаторов полимеризации простейших олефинов, в особенности этилена [1] и бутиленов [2]. Полимеризация пропилена на этих контактах изучена относительно мало [3]. По Лебедеву и Филоненко [4], пропилен не полимеризуется при комнатной температуре и атмосферном давлении под действием флоридина. Согласно Ван-Винклю [5], жидкий пропилен при стоянии в течение двух месяцев под давлением в запаянной ампуле при комнатной температуре над активированным флоридином давал значительное количество жидких полимеров. Гайер [6] показал, что флоридин является при 340—350° активным катализатором полимеризации пропилена; однако во много раз более активным оказался синтетический алюмосиликат, полученный пропиткой свежеприготовленного силикагеля в растворе сернокислого алюминия и содержавший 1% окиси алюминия. В качестве активных катализаторов полимеризации пропилена отмечены Ni и NiO, нанесенные на кизельгур [7] или на синтетический алюмосиликат [8, 9].

В настоящей работе проводилось сравнительное изучение активности никелевых, кобальтовых и железных катализаторов на носителях в реакции полимеризации пропилена с целью выяснения роли соединений, содержащих металлы восьмой группы периодической системы, и носителя, в качестве которого применялись окись алюминия, стекло и синтетический алюмосиликат — катализатор крекинга. Активность этих катализаторов, после их восстановления водородом, испытывалась также в реакции дегидрогенизации циклогексана с целью выяснения вопроса о том, сохраняется ли фаза окислов металлов восьмой группы при активации катализаторов или же они полностью входят в соединение с веществом носителя. При восстановлении водородом эта фаза должна, в случае никелевых и кобальтовых катализаторов, дать металл, активный в реакции дегидрогенизации циклогексана. Для ряда катализаторов после работы были определены структурные характеристики, величина внутренней поверхности, диаметр пор, их суммарный объем и распределение по диаметрам, а также фазовый состав.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления (по возможности в одинаковых условиях) катализаторов применялись 10%-ные растворы азотнокислых солей никеля, кобальта и трехвалентного железа, которыми пропитывались окись

алюминия в цилиндриках или порошке, стекло в виде порошка и синтетический мелкосферический алюмосиликат. Указанные носители предварительно высушивались при 120° до постоянного веса (в течение 6 час.). Применялись равные объемы раствора нитрата и носителя. После пропитки, которая производилась в течение 7 час. при комнатной температуре, и декантации раствора производилась сушка оставшейся массы при 120° также до постоянного веса. Количество адсорбированной соли определялось путем точного взвешивания. При применении в качестве носителя стеклянного порошка вместо декантации раствора производилось упаривание всей массы на водяной бане. Все контакты перед опытами по полимеризации активировались в токе воздуха при 450° в течение 2 час., при этом нитраты разлагались с образованием соответствующих окислов металлов восьмой группы. Таким же образом контакты обрабатывались перед каждым следующим опытом. Перед опытами по дегидрогенизации циклогексана контакты активировались или регенерировались в токе водорода при 450° в течение 2 час. В качестве реактора служила стеклянная трубка диаметром 10 *мм*, помещенная в каталитическую печь с терморегулятором. Длительность каждого опыта составляла 2 часа. Продукты реакции улавливались в двух ловушках при 15 и —40°, а остаточный газ поступал в газометр.



Фиг. 1. Кривые распределения объема пор катализаторов по их диаметрам

Исходный пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия. Исходный циклогексан имел т. кип. 80° (760 *мм*): n_D^0 1,4262; d_4^{20} 0,7782.

В опытах по полимеризации объемная скорость исходного газа варьировалась в пределах 200—500 $час^{-1}$ при объеме контактов 5 *мл* и 700—1500 $час^{-1}$ при их объеме 1,5 *мл*. Циклогексан пропускался с объемной скоростью 0,2 $час^{-1}$ над контактами, объем которых составлял 10 *мл*, при 300—350° в токе водорода. Содержание бензола в катализате определялось по величине n_D^{20} и d_4^{20} [10].

Структурные характеристики катализаторов были определены по адсорбции паров бензола при 20° на установке с кварцевыми весами типа Мак-Бена-Бакра [11]. Полученные данные приведены в табл. 1. Величина удельной поверхности образцов рассчитывалась по методу БЭТ [12], диаметр пор—по формуле Кельвина без поправки на толщину адсорбционного слоя [13], суммарный объем пор—по количеству адсорбированного бензола при давлении, близком к насыщению. Кривые распределения объема пор по их диаметрам приведены на фиг. 1. Фазовый состав определен рентгенографически с излучением серии K_α меди (Ni-фильтр). В табл. 1 без скобок указаны фазы, присутствие которых сомнения не вызывает, а в скобках приведены фазы, присутствие которых возможно, но не доказывается однозначно.

Катализаторы со стеклянным порошком в качестве носителя. Опыты по полимеризации пропилена проводились над никелевым, кобальтовым и железным катализаторами с носителем — стеклянный порошок при 276° и объемной скорости 800—1200 $час^{-1}$ с целью определения активности окислов Ni, Co и Fe. Эти контакты, содержавшие соответственно 3,1% Ni, 2,7% Co и 1,7% Fe, оказались совершенно неактивными: полимеризации пропилена не наблюдалось. В остаточном газе помимо

Таблица 1

Номер катализатора	Удельная поверхность в $м^2/г$	Диаметр пор в Å	Объем пор в $см^3/г$	Константа C в уравнении БЭТ	Фазовый состав
8	2	Непористый	0,01	—	NiO
24	380	45	0,29	17,0	γ-Al_2O_3, NiO (Ni, $NiAl_2O_4$)
16	256	25	0,33	5,6	NiO, алюмосиликат
17	420	35	0,36	6,2	CoO, алюмосиликат
18	325	55	0,45	9,8	FeO, алюмосиликат
19	440	25—45	0,55	6,8	Алюмосиликат

пропилена найдено 1—2% этилена. Аналогичные опыты были проведены на новых порциях этих же контактов с эквимолекулярной смесью пропилена и водорода при 200° и общей объемной скоростью 700—900 час$^{-1}$. В этих опытах также не происходило полимеризации пропилена. Практически не шло и его гидрирование: содержание предельных углеводородов в остаточном газе составляло всего 0,7—1,2%. Из восстановленных водородом только никелевый контакт дегидрировал циклогексан (табл. 1).

Таким образом, контакты с носителем — стеклянный порошок не активны ни в реакции полимеризации пропилена (при 200—276°), ни в реакции его гидрирования (при 200°). Отметим, что эти невосстановленные контакты характеризуются ничтожной удельной поверхностью и отсутствием пористости, что видно на примере никелевого контакта (табл. 1, катализатор 8).

Катализаторы с окисью алюминия в качестве носителя. Проведены опыты по полимеризации пропилена над никелевым, кобальтовым и железным катализаторами с окисью алюминия в качестве носителя при 276° и объемной скоростью 200—480 час$^{-1}$. Содержание металла восьмой группы в контактах составляло соответственно 2,5% Ni, 2,2% Co и 1,8% Fe. В этих условиях полимеризации пропилена на кобальтовом и железном катализаторах не наблюдалось, а на никелевом (катализатор

Таблица 2

Опыты по дегидрогенизации циклогексана

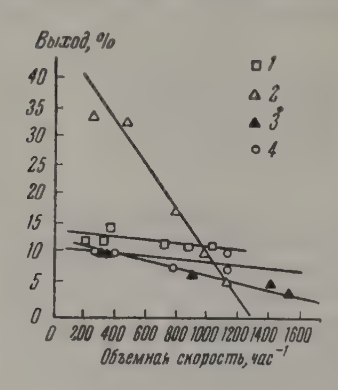
Номер опыта	Катализатор: состав	Катализатор: содержание Ni в %	Катализатор: номер катализатора	Температура реакции в °C	Объемная скорость циклогексана в час$^{-1}$	Катализат: n_D^{20}	Катализат: d_4^{20}	Катализат: содержание бензола в %
88	Ni-стекло	1,2	43	300	0,22	1,4269	0,7792	1
89		1,2	43	300	0,10	1,4354	0,7895	16
82*	Ni-Al_2O_3	4,2	39	300	0,21	1,4326	0,7855	11
83		4,2	39	330	0,24	1,4570	0,8194	51
80	Ni-алюмосиликат	2,2	35	300	0,24	1,4347	0,7878	15
81		2,2	35	350	0,23	1,4396	—	25
92**		2,5	47	300	0,17	1,4292	0,7817	5
93**		2,5	47	300	0,22	1,4370	0,7909	19
76***	Ni-алюмосиликат	2,3	38	300	0,31	1,4262	—	0,0
77***		2,3	38	350	0,19	1,4262	0,7782	0,0

* Перед опытом 82 катализатор восстановлен водородом при 350° в течение 2,5 час

** Перед опытами 92 и 93 катализатор восстановлен водородом при 450° в течение 4 час.

*** Перед опытами 76 и 77 катализатор не восстанолен водородом, а обрабатывался в токе воздуха при 450.

24, табл. 1) был получен жидкий полимеризат с выходом, составлявшим 0,4% на исходный пропилен. На самой окиси алюминия, взятой в качестве катализатора (объем контакта 5 *мл*), полимеризация пропилена не происходила. На новых порциях катализаторов того же состава при 200—204° и объемной скорости 300—400 час$^{-1}$ эквимолекулярная смесь пропилена и водорода не давала жидкого полимеризата. Гидрирование пропилена в этих опытах практически также не шло Содержание предельных углеводородов в остаточном газе не превышало 1,2%. Что касается активности в реакции дегидрирования циклогексана, то из этих катализаторов активным был лишь никелевый катализатор (табл. 2, опыты 82—83).



Фиг. 2. Полимеризация пропилена на алюмосиликатных катализаторах, без добавок и с добавкой Ni, Co или Fe;

1 — алюмосиликат; *2* — Ni-алюмосиликат; *3* — Co-алюмосиликат; *4* — Fe-алюмосиликат

Катализаторы с синтетическим алюмосиликатом в качестве носителя. Проведены опыты по полимеризации пропилена на никелевом, кобальтовом и железном катализаторах, имевших в качестве носителя синтетический мелкосферический алюмосиликат диаметром ~0,2 *мм*, а также на самом алюмосиликате, взятом отдельно, при 276° и объемной скорости 200—1500 час$^{-1}$. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на фиг. 2.

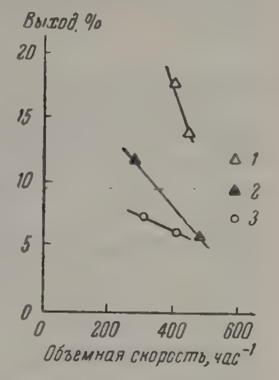
Как видно из табл. 3 и фиг. 2, алюмосиликат обладает каталитической активностью в реакции полимеризации пропилена, что находится в согласии с более ранними работами [5, 6]. Выход жидкого полимеризата за одно пропускание составлял 12—

Таблица 3

Номер опыта	Катализатор				Объемная скорость час$^{-1}$	Выход жидкого полимеризата в % от исходного пропилена
	состав	содержание металла VIII группы в %	номер катализатора	объем в *мл*		
9	Ni-алюмосиликат	2,4	3	1,5	1125	6,2
10		2,4	3	1,5	968	11,0
11		2,4	3	1,5	769	17,9
36		2,5	16	5,0	470	32,9
37		2,5	16	5,0	250	34,3
3	Co-алюмосиликат	2,4	1	1,5	1533	4,0
4		2,4	1	1,5	1400	5,3
5		2,4	1	1,5	900	6,9
39		2,3	17	5,0	330	11,6
40		2,3	17	5,0	330	11,6
6	Fe-алюмосиликат	0,9	2	1,5	1033	11,0
7		0,9	2	1,5	1033	8,1
8		0,9	2	1,5	767	8,3
42		1,7	18	5,0	430	8,1
43		1,7	18	5,0	280	11,0
44		1,7	18	5,0	340	11,0
12	Алюмосиликат	—	4	1,5	1033	12,2
13		—	4	1,5	867	12,3
21		—	9	1,5	733	12,6
45		—	19	5,0	350	15,5
46		—	19	5,0	320	13,1
47		—	19	5,0	200	13,6

15 вес.%, считая на исходный пропилен. Выход полимеризата несколько понижался с возрастанием объемной скорости пропилена. Активность железного и кобальтового катализатора с алюмосиликатным носителем немного меньше, чем у самого алюмосиликата, взятого в качестве катализатора, причем выход полимеризата уменьшался с увеличением объемной скорости. У кобальтового катализатора это уменьшение выражено более резко, чем у железного.

Таким образом, добавка, содержащая железо или кобальт, действует дезактивирующим образом на алюмосиликат. Особое положение занимает никелевый катализатор с алюмосиликатным носителем; на нем выход полимеризата при меньших объемных скоростях исходного пропилена был более чем в 2 раза выше, чем на самом алюмосиликате, и резко падал с возрастанием объемной скорости. Остаточный газ в этих опытах содержал, помимо пропилена, 0,5—1,9% этилена и 1,3—3,0% предельных углеводородов.



Фиг. 3. Полимеризация пропилен-водородной смеси на алюмосиликатных катализаторах с добавкой Ni, Co или Fe:
1 — Ni-алюмосиликат; 2 — Co-алюмосиликат; 3 — Fe-алюмосиликат

Из фиг. 1 видно, что катализаторы 16 и 17 имели такие же поры, как алюмосиликат (катализатор 19), хотя общее количество их уменьшалось. Из табл. 1 видно, что эффективный диаметр пор образца 18 несколько больше, чем образца 19. На рентгенограммах катализаторов 16, 17 и 18 имелись по 1—2 нерасшифрованных линий — возможно наиболее интенсивные линии продукта взаимодействия окиси металла с алюмосиликатом.

На новых порциях этих катализаторов проведены опыты с эквимолекулярной смесью пропилена и водорода при 276° и общей объемной скоростью 270—430 $час^{-1}$ (объемы контактов 5 *мл*). Полученные результаты приведены в табл. 4 и на фиг. 3.

Таблица 4

Номер опыта	Катализатор			Объемная скорость в час⁻¹	Выход жидкого полимеризата в % от исходного пропилена
	состав	содержание металла VIII группы в %	номер катализатора		
55	Ni-алюмосиликат	2,4	25	390	17,9
56	То же	2,4	25	430	14,1
59	Co-алюмосиликат	2,4	27	270	11,8
60	То же	2,4	27	480	5,9
57	Fe-алюмосиликат	1,3	26	300	7,6
58	То же	1,3	26	410	6,5

Как видно из табл. 4 и фиг. 3, уменьшение вдвое концентрации пропилена привело к понижению в два раза выхода жидкого полимеризата на никелевом катализаторе с алюмосиликатным носителем. Выходы полимеризата на кобальтовом и железном контактах с тем же носителем также уменьшились с разбавлением пропилена, но не в такой степени. В этих условиях водород не вступал в реакцию и возвращался почти целиком в остаточном газе, в котором содержалось ~40% пропилена и 60% водорода.

Для испытания гидрирующей способности никелевого, кобальтового и железного катализаторов с алюмосиликатом в качестве носителя при ослаблении или исключении процесса полимеризации на них были проведены опыты с эквимолекулярной смесью пропилена и водорода при 200°

и общей объемной скоростью 200—1500 час$^{-1}$. Пропилен гидрировался в весьма малой степени. В остаточном газе содержание водорода составляло ~50%, а предельных углеводородов — не более 3—4%. Активность контактов в реакции полимеризации в этих условиях была почти одинакова и сравнительно весьма мала. Выход жидкого полимеризата составлял 1,5% при объемной скорости 1500 час$^{-1}$ и ~6% при 200^{-1} (табл. 5).

Таблица 5

Номер опыта	Катализатор				Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход жидкого полимеризата в % от исходного пропилена
	состав	содержание металла VIII группы в %	номер катализатора	объем в *мл*		
26	Ni-алюмосиликат	2,6	11	1,5	833	1,5
27		2,6	11	1,5	1500	1,6
68		2,7	31	5,0	310	3,1
69		2,7	31	5,0	300	3,2
24	Co-алюмосиликат	2,6	10	1,5	933	1,3
25		2,6	10	1,5	1000	3,9
75		2,4	32	5,0	330	1,8
28	Fe-алюмосиликат	1,3	12	1,5	966	2,6
29		1,3	12	1,5	1233	2,0
72		1,4	33	5,0	200	5,9
73		1,4	33	5,0	400	3,0

Из указанных катализаторов и в этом случае только никелевый был активен в реакции дегидрогенизации циклогексана (табл. 1, опыты 80—81, 92—93). Невосстановленный же водородом Ni-катализатор не активен в реакции дегидрогенизации циклогексана.

Авторы выражают благодарность А. М. Рубинштейну за получение и расшифровку рентгенограмм катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. Никелевые, кобальтовые и железные катализаторы, нанесенные на стекло, окись алюминия и синтетический алюмосиликат, испытывались в реакциях полимеризации пропилена при 276° и гидрировании пропилена при 200°. Эти же катализаторы, после восстановления водородом при 450°, были испытаны в реакции дегидрогенизации циклогексана.

2. Все катализаторы, нанесенные на стеклянный порошок, оказались не активными во всех исследованных реакциях, кроме никелевого, активного в реакции дегидрогенизации циклогексана.

3. Из катализаторов, нанесенных на окись алюминия, только никелевые проявили активность в реакции дегидрогенизации циклогексана и весьма ничтожную активность в полимеризации пропилена.

4. Синтетический алюмосиликат, активный в реакции полимеризации пропилена, частично дезактивируется под действием добавок, содержащих железо и кобальт. При добавке никеля выход полимеризата возрастает при малых и сильно падает при больших объемных скоростях пропилена. Из всех испытанных катализаторов, нанесенных на алюмосиликат, только никелевый был активен в реакции дегидрогенизации циклогексана.

Институт Органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Я. Т. Эйдус и И. В. Гусева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2195.
3. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Успехи химии **23**, 986 (1954).
4. С. В. Лебедев и Е. П. Филоненко, Ж. русск. физ.-хим. о-ва **57**, 127 (1925); **60**, 441 (1928).
5. R. Van Winkle, J. Amer. Pharm. Assoc. **17**, 544 (1928).
6. F. H. Gayer, Ind. Engng. Chem. **25**, 1122 (1933).
7. M. Koizumi и др., J. Chem. Soc. Japan **64**, 257, 263, 794 (1943); Chem. Abstrs **41**, 3740 (1947); Chem. Res. Japan **9**, 1 (1951); Chem. Abstrs. **45**, 7421 (1951); J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ. **C 4**, N 1, 1, 2, 14, 24 (1953); РЖХим. 53986 (1956).
8. G. C. Bailey, J. A. Reid, пат. США 2581228, 2606940, 1952; Chem. Abstrs. **46**, 3184 (1952); **47**, 5420 (1953).
9. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark, Industr. and Engng. Chem. **47**, 752 (1955).
10. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 58, 1309 (1926).
11. J. W. McBain, A. M. Bakr, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 690 (1926).
12. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948, стр. 212.
13. С. Брунауэр, там же, стр. 170.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

А. Е. ГАВРИЛОВА и М. Г. ГОНИКБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2-МЕТИЛФУРАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

Ранее одним из нас совместно с Никитенковым [1] были исследованы термические превращения алкилбензолов под высоким давлением водорода в отсутствие катализаторов. В изученных условиях, наряду с разрывом связи С—С в боковой цепи, наблюдался также отрыв всего алкильного радикала от бензольного ядра (без гидрирования последнего). Предложенная [1] схема радикально-цепного механизма гомогенного деструктивного гидрирования ароматических углеводородов была в дальнейшем подтверждена при изучении термических превращений тетралина под высоким давлением водорода [2].

Представлялось интересным установить, в какой мере закономерности, найденные для ароматических углеводородов, окажутся действительными при термических превращениях алкилфуранов (в частности 2-метилфурана) при высоких давлениях водорода в отсутствие катализаторов. Предварительные данные, полученные с 2-метилтиофеном [3], позволяли предположить существенное различие в поведении в указанных условиях ароматических углеводородов и гетероциклических соединений, обладающих «ароматическими» свойствами. Настоящее исследование подтвердило это предположение. Полученные данные свидетельствуют также о различии состава продуктов реакции каталитического гидрирования 2-метилфурана [4] и термических превращений последнего в отсутствие катализаторов при высоких давлениях водорода

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в реакторе емкостью 120 *мл*, снабженном гидравлическим затвором, по методике, описанной ранее [2], при температурах 350—375° и рабочих давлениях 240—750 *атм*. Начальное давление водорода составляло от 100 до 400 *атм*. Продолжительность опытов составляла 2 часа. В каждом опыте в реактор помещалось 40 *г* 2-метилфурана, свежеперегнанного над металлическим натрием на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок; т. кип. 63,6—64,0°; n_D^{20} 1,4329. При заданных условиях проводились по два параллельных опыта. Продукты реакции разгонялись на ректификационной колонке указанной выше эффективности. После отделения воды из полученных фракций и высушивании их поташом проводилась повторная ректификация для получения более узких фракций, которые в дальнейшем исследовались с целью выяснения наличия в них кетонов и спиртов. Для выяснения некоторых вопросов механизма изученного процесса были также проведены опыты с метилпропилкетоном и метилэтилкетоном в тех же условиях, что и с 2-метилфураном.

Проведенные опыты показали, что уже при 350° наблюдается протекание термических превращений 2-метилфурана под высоким давлением водорода с образованием преимущественно высококипящих про-

дуктов, а также значительного количества газообразных продуктов. Лишь сравнительно небольшая часть жидких продуктов, за исключением неизменного 2-метилфурана и воды, обладает температурой кипения ниже 170°. С повышением давления водорода скорость термических превращений 2-метилфурана возрастает. Повышение температуры до 375° значительно увеличивает скорость процесса. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термические превращения 2-метилфурана под давлением водорода

Температура в °C	Давление H_2 нач. в *атм*	Давление раб. среднее в *атм*	Выход жидких продуктов: всего	в том числе с т. кип. в °C: до 60	60—70	70—105	105—170	остаток	Отделено воды	Газ + потери*
(в вес. % к загруженному 2-метилфурану)										
350	100	240	92,8	1,5	71,9	0,7	2,2	12,6	0,6	10,6
350	300	550	89,3	3,1	55,6	2,6	5,0	20,1	1,1	12,5
350	400	750	84,0	3,0	45,0	2,5	5,4	24,8	1,9	17,4
375	400	720	70,6	6,4	16,5	6,1	4,3	33,1	3,5	30,1

* Суммарные потери при выгрузке реактора и разгонке мы оцениваем в 6—7%.

В результате повторной разгонки жидких продуктов, полученных при 375° и начальном давлении водорода 400 *атм*, были выделены следующие фракции (табл. 2).

Таблица 2

Результаты фракционированной разгонки

Фракции	Т. кип. в °C	n_D^{20}	Вес. %*	Фракции	Т. кип. в °C	n_D^{20}	Вес. %
I	28,6—40,0	1,3669	2,5	VIII	98,0—105,0	1,3949	17,0
II	40,0—55,0	1,3799	5,5	IX	105,0—120,0	1,4087	6,0
III	55,0—60,0	1,3990	10,3	X	120,0—125,0	1,4180	3,3
IV	60,0—65,0	1,4315	30,6	XI	125,0—134,0	1,4259	4,2
V	65,0—75,0	1,4258	6,3	XII	134,0—146,0	1,4320	2,6
VI	75,0—85,0	1,4136	2,6	XIII	146,0—162,0	1,4447	4,1
VII	85,0—98,0	1,4077	4,4				

* К сумме жидких продуктов, выкипающих до 162°.

Фракция I содержала преимущественно н.пентан. Во фракции III установлено наличие ацетона, идентифицированного в виде 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 127—128°; проба смешения не дала депрессии). Фракции IV и V, судя по величине n_D^{20}, содержали главным образом 2-метилфуран. Из фракции VI был получен 2,4-динитрофенилгидразон метилэтилкетона (т. пл. 114—115°; проба смешения не дала депрессии). Из фракции VIII путем повторной разгонки был выделен метил-н.пропилкетон; т. кип. 101,5—102,0°; n_D^{20} 1,3928; d_1^{20} 0,8090. Получены 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 141—142°, и семикарбазон, т. пл. 109—110°; проба смешения не дала депрессии. Во фракции IX был найден втор. н.амиловый спирт, идентифицированный получением эфира 3,5-динитробензойной кислоты, т. пл. 61,5°. Найдено: C 50,91; H 4,96; N 10,22%. $C_{12}H_{11}N_2O_6$. Вычислено: C 51,04; H 5,00; N 9,93%.

Из фракции XI получен 2,4-динитрофенилгидразон метил-н.бутилкетона, т. пл. 107—108°. Найдено: C 51,36; 51,61; H 5,66; 5,69; N 19,83; 20,03%. $C_{12}H_{16}O_4N_4$. Вычислено: C 51,37; H 5,78; N 19,99%.

Из этой фракции был получен также семикарбазон, т. пл. 121—122°. Найдено: С 53,58; 53,57; Н 9,51; 9,44; N 26,73; 26,81%. $C_7H_{15}ON_3$. Вычислено: С 53,45; Н 9,62; N 26,73%.

Из фракции XIII получен 2,4-динитрофенилгидразон метил-н.амилкетона, т. пл. 89—90°. По литературным данным т. пл. 89° [5]. Найдено: С 52,74; Н 5,73; N 19,51%. $C_{13}H_{18}O_4N_4$. Вычислено: С 53,02; Н 6,17; N 19,03%.

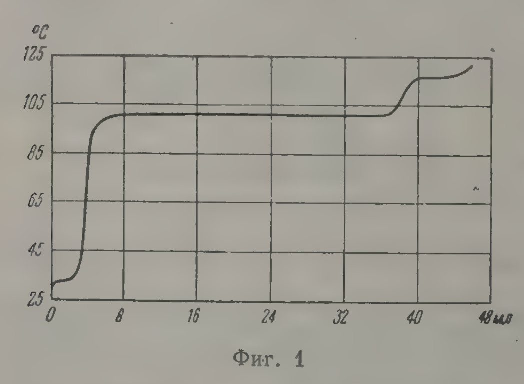
В продуктах с температурой кипения выше 162° было обнаружено присутствие более высокомолекулярных кетонов, которые с 2,4-динитрофенилгидразином образовывали кристаллические продукты оранжевого цвета.

Из фракции с т. кип. 200—210° получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 239,5—240,5°, соответствующий ацетофенону. Найдено: С 55,96; 55,83. Н 4,36; 4,31; N 18,75; 18,56%. $C_{14}H_{12}O_4N_4$. Вычислено: С 55,97; Н 4,03; N 18,67%.

Других индивидуальных соединений из полученных высококипящих фракций выделить не удалось. Можно предположить, что фракция с т. кип. 190—200° (мол. вес 135; n_D^{20} 1,4876) содержала форон (т. кип. 198°5; мол. вес. 138,2; n_D^{20} 1,4998). Найдено: С 80,35; 80,41; Н 9,62; 9,70%. $C_9H_{14}O$. Вычислено: С 78,20; Н 10,21%.

Из приведенных данных следует, что при термических превращениях 2-метилфурана под высоким давлением водорода образуется весьма сложная смесь продуктов, значительную часть которых составляют кетоны, начиная с ацетона и кончая кетонами с семью и бо́льшим числом атомов углерода. В продуктах реакции нами не было замечено присутствие фурана (т. кип. 32°; n_D^{20} 1,4216) и тетрагидрофурана (т. кип. 65—66°; n_D^{20} 1,4020), а также тетрагидросильвана (т. кип. 79—79,2°; n_D^{20} 1,4060).

Газообразные продукты термических превращений 2-метилфурана содержали окись углерода и метановые углеводороды. Общее содержание газообразных углеводородов относительно окиси углерода невелико, что, повидимому, обусловлено участием углеводородных радикалов в реакциях алкилирования, приводящих к образованию высокомолекулярных кетонов и других соединений. Термохроматографический анализ газообразных продуктов, полученных в результате реакции при 375° и начальном давлении водорода 300 *атм* (продолжительность опыта 2 часа), дал следующие результаты: H_2 82,37; СО 12,20; CH_4 4,25; C_2H_6 0,44; C_3H_8 0,12; C_4H_{10} 0,12; C_5H_{12} 0,07%.



Фиг. 1

Нами были также проведены опыты с метил-н.пропилкетоном при 375°, начальном давлении водорода 300 *атм* и продолжительности опыта 2 часа. Исходный метил-н.пропилкетон имел т. кип. 101—102°; n_D^{20} 1,3910. После опыта из реактора было выгружено 93 вес. % жидких продуктов (к загруженному метил-н.пропилкетону). Кривая разгонки приведена на фиг. 1.

Рассмотрение кривой разгонки показывает, что в продуктах реакции содержатся: н.пентан, исходный метил-н.пропилкетон и втор. н.амиловый спирт (фракция с т. кип. 115—120°; n_D^{20} 1,4064). Ацетона и метилэтилкетона обнаружено не было. При перегонке было отделено ~4 вес. % воды.

Аналогичный результат был получен нами и при исследовании превращений метилэтилкетона при 375° и начальном давлении водорода 400 *атм* ($\tau = 2$ часа). Исходный метилэтилкетон характеризовался следующими констан-

тами: т. кип. 79,0—79,6°; n_D^{20} 1,3790; d_4^{20} 0,8050. Из реактора было выгружено 92,4 вес. % жидких продуктов к загруженному метилэтилкетону. В результате разгонки на колонке были получены непрореагировавший метилэтилкетон, вода и свыше 10% втор. бутилового спирта, который затем был выделен путем повторной ректификации; т. кип. 98,5—99,5°; n_D^{20} 1,3972. Найдено: C 64,91; 64,97; H 13,76; 13,52%. $C_4H_{10}O$. Вычислено: C 64,80; H 13,62%.

Температура плавления эфира 3,5-динитробензойной кислоты 75°, проба смешения не дала депрессии. Ацетона в продуктах реакции найдено не было. Следует отметить, что при термическом распаде метил-н.пропилкетона и метилэтилкетона под высоким давлением водорода наблюдалось образование в небольших количествах продуктов с температурой кипения выше 120°. Исследование газообразных продуктов превращений метил-н.пропилкетона, выполненное термохроматографическим методом, дало следующие результаты: H_2 93,41; CO 4,66; CH_4 0,45; C_2H_6 0,12; C_3H_8 0,24; C_4H_{10} 0,18; C_5H_{12} 0,15%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Основные результаты, полученные в экспериментальной части настоящего исследования, могут быть сформулированы следующим образом. 1) В отличие от гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов (см. [1]) термические превращения 2-метилфурана при высоких давлениях водорода протекают при более низких температурах и не сопровождаются сколько-нибудь значительным отщеплением метильной группы. 2) В отличие от гидрирования 2-метилфурана в присутствии никелевого катализатора (см. [4]) в изученных нами условиях наблюдается образование кетонов с числом атомов углерода не только равным и меньшим, но и бо́льшим, чем в исходном 2-метилфуране. 3) Все идентифицированные кетоны содержат карбонильную группу в положении 2, что свидетельствует о расщеплении связи C—O в 2-метилфуране в положении 1—5. 4) При термических превращениях 2-метилфурана под давлением водорода образуются в больших количествах газообразные и высококипящие продукты (с т. кип. выше 170°). Повышение давления водорода приводит к ускорению процесса. 5) Метил-н.пропилкетон в изученных условиях гидрируется с образованием втор. н.амилового спирта и н. пентана; процессы расщепления на CO и газообразные углеводороды, а также образование высококипящих продуктов протекают в значительно меньшей степени, чем в случае 2-метилфурана.

HC=CH, HC=C—CH$_3$, O (2-метилфуран) $\xrightarrow{H_2}$ H$_2$C—CH, H$_2$C—C—CH$_3$, O (4,5-дигидропроизводное) $\longrightarrow$ H$_2$C—CH, H$_2$C·, C—CH$_3$, ·O (бирадикал) $\xrightarrow{H_2}$

$$CH_3(CH_2)_3CH_3 \xleftarrow{H_2} CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_3 \xleftarrow{H_2} CH_3(CH_2)_2COCH_3$$

На основании полученных результатов можно предположить наличие следующих стадий термических превращений 2-метилфурана при высоких давлениях водорода. Вначале, по-видимому, происходит гидрирование 2-метилфурана в 4,5-дигидропроизводное, распадающееся по связи 1—5. Образующийся бирадикал гидрируется с перемещением двойной связи до метил-н.пропилкетона и далее до втор.н.амилового спирта и н.пентана.

Мы считаем вероятным образование в изученных условиях 2-метил-4,5-дигидрофурана, хотя нами и не были выделены продукты частичного

или полного гидрирования 2-метилфурана. Одним из оснований для этого предположения является ускорение превращений 2-метилфурана с повышением давления водорода. Отметим также, что в аналогичных условиях в продуктах термических превращений 2-метилтиофена было обнаружено присутствие 2-метилтетрагидротиофена [3]. К тому же в 2-метил-4,5-дигидрофуране связь С—О (5—1) должна быть значительно менее прочной по сравнению со связью С—О (2—1), что подтверждается данными о составе продуктов реакции. Сказанное выше, однако, не исключает возможности расщепления связи 1—5 и в самом исходном 2-метилфуране.

Образующийся метил-н.пропилкетон может претерпевать также дальнейшие термические превращения:

$$CH_3(CH_2)_2COCH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_2\dot{C}O + \dot{C}H_3$$

$$CH_3(CH_2)_2\dot{C}O \rightarrow CO + C_2H_4 + \dot{C}H_3 \text{ и т. д. (см [6,7])}$$

$$\dot{C}H_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + \dot{H}$$

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Наряду с газообразными углеводородами и окисью углерода при этом образуются и высококипящие продукты.

Результаты исследования показали существенное различие состава продуктов и скорости термических превращений 2-метилфурана и метил-н.пропилкетона при высоких давлениях водорода. Можно предположить, что это различие связано с высокой реакционной способностью бирадикала $H_2\dot{C}—CH_2—CH=C(CH_3)\dot{O}$, легко присоединяющего алкильные радикалы с образованием, в частности, высших кетонов. Возможно, что этот бирадикал способен и к реакциям расщепления с образованием газообразных продуктов, однако этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы термические превращения 2-метилфурана при 350—375° и высоких давлениях водорода. В полученных жидких продуктах найдены ацетон, метилэтилкетон, метил-н.пропилкетон, метил-н.бутилкетон, метил-н.амилкетон, ацетофенон, втор.-н.амиловый спирт, н.пентан и вода.

2. Термические превращения 2-метилфурана в изученных условиях ускоряются с повышением давления водорода и приводят к образованию, наряду с указанными в п. I веществами, также значительных количеств газообразных и высококипящих продуктов (с т. кип. выше 170°).

3. Исследовано поведение метил-н. пропилкетона в условиях, указанных в п. I; при этом метил-н.пропилкетон гидрируется с образованием втор.н.амилового спирта, н.пентана и воды.

4. Рассмотрен возможный механизм изученного процесса.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков, Докл. АН СССР 102, 949 (1955).
2. А. Е. Гаврилова, М. Г. Гоникберг, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 981.
3. М. Г. Гоникберг, В. В. Киселева и Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 257.
4. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов и И. Ф. Бельский, Ж. общ. химии 25, 1175 (1955).
5. C. F. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2957 (1930).
6. C. E. Waring, V. L. Gorin, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5198 (1956).
7. W. T. Barry, W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2102 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Я. Т. ЭЙДУС и Б. К. НЕФЕДОВ

О ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ КОБАЛЬТ-ГЛИНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА

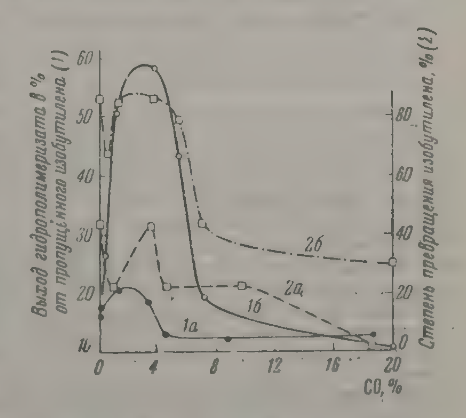
Изобутилен, в отличие от этилена, пропилена и н.бутиленов, в некоторой степени (на 3—5%) полимеризуется над катализатором Со-глина при 190° и атмосферном давлении [1]. Добавка к изобутилену водорода приводит к значительному повышению выхода жидких продуктов полимеризации: выход увеличивается почти вдвое при добавке 0,2—0,3% H_2 и достигает максимума в 18% от исходного олефина при содержании в исходном газе 50% H_2. В этих условиях этилен совершенно не вступает в реакцию гидрополимеризации, а пропилен и н.бутилен реагируют только на 2% [2]. В присутствии носителя катализатора — глины указанного действия добавки водорода на изобутилен не наблюдалось. Из эквимолекулярной смеси изобутилена и водорода, содержавшей 5—6% СО, на катализаторе Со-глина был получен [3] гидрополимеризат с выходом ~40% на пропущенный олефин. Однако до сих пор нет данных, непосредственно указывающих на влияние СО на этот процесс. В настоящей работе ставилось целью изучение влияния различных концентраций СО и объемного отношения изобутилена к водороду (i-$C_4H_8 : H_2$) на выход гидрополимеризата изобутилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика получения исходных веществ и проведения опытов не отличались от описанных ранее [1]. Применялся Со-глина-катализатор гидрополимеризации олефинов под действием СО [4]. Для сравнения был также испытан в качестве контакта носитель катализатора — красная глина, прокаленная при 450° в токе воздуха [4]. Объем контакта в реакционной стеклянной трубке (диаметр 10 *мм*) составлял 30 *см*³. Все опыты, длительностью 5 час., проводились при атмосферном давлении, температуре 190° и объемной скорости исходного газа 100 час$^{-1}$ со свежевосстановленным или свежерегенерированным катализатором.

Зависимость выхода гидрополимеризата изобутилена от содержания окиси углерода в исходной тройной газовой смеси. Была проведена серия опытов с одним образцом катализатора и газовыми смесями с отношением i-$C_4H_8 : H_2 = 3$, содержавшими СО, концентрация которой изменялась в интервале от 0,0 до 18% (фиг. 1,*а*). Аналогичная серия опытов на другом, значительно более активном образце катализатора, проведена со смесями при отношении i-$C_4H_8 : H_2 = 1$ и содержанием СО от 0,0 до 20% (кривая *1,б*).

Из фиг. 1 видно, что зависимость выхода гидрополимеризата изобутилена от содержания СО в исходном газе проходит через резкий максимум при 2—4% СО, причем выход жидких продуктов доходит до 58%. На активном образце катализатора добавка 0,3—0,5% СО вызывала уже удвоение выхода гидрополимеризата (фиг. 1,*б*). При содержании более 8% СО гидрополимеризация замедлялась и потом вовсе пре-



Фиг. 1. Влияние содержания СО в исходном газе на выход жидкого полимеризата от пропущенного изобутилена (*1*) и на долю прореагировавшего изобутилена (*2*) при i-$C_4H_8 : H_2 = 3$ (*а*), при i-$C_4H_8 : H_2 = 1$ (*б*)

кращалась, а при содержании 18—20% CO практически весь жидкий продукт, получавшийся с весьма незначительными выходами, образовывался за счет реакции CO с H_2, что видно из того, что вес этого продукта почти вдвое превышает вес полимеризата, который мог образоваться из прореагировавшего изобутилена. Аналогичный максимум при 6—8% CO и торможение реакции гидрополимеризации при бо́льших концентрациях CO наблюдались ранее [2] для пропилена и н-бутилена.

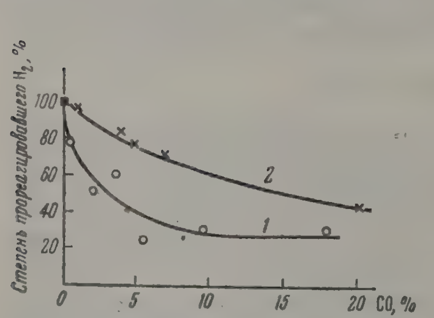
Таблица

Полимеризация в присутствии глины

Содержание в исходном газе в объемных %: изобутилена	водорода	окиси углерода	Прореагировало изобутилена в %	Выход жидкого полимеризата в вес. % от изобутилена: пропущенного	прореагировавшего
99,8	0,0	0,0	26,3	25,2	95,8
73,8	25,4	0,0	27,7	21,5	77,6
73,8	21,4	3,8	28,4	21,6	76,1

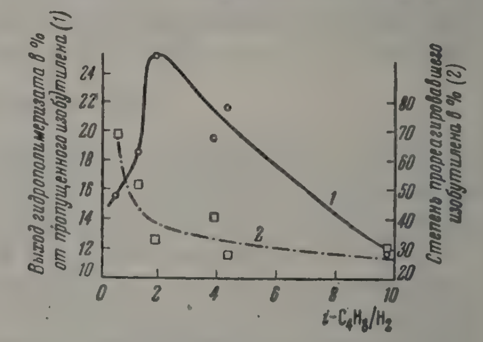
Из фиг. 1 видно, что и степень превращения изобутилена проходит через максимум, но ему предшествует минимум на кривой, который объясняется тем, что в отсутствие CO значительное количество изобутилена вступает в реакцию гидрирования. При наличии малых количеств CO этот процесс замедляется в большей степени, чем ускоряется реакция гидрополимеризации, вследствие чего падает доля прореагировавшего изобутилена. С нарастанием концентрации CO нарастает и конверсия изобутилена, проходя через максимум. Из фиг. 2 видно, что доля водорода, вступившего в реакцию, действительно падает с повышением концентрации CO.

Ранее было показано [1], что добавка H_2 не вызывает повышения выхода продуктов полимеризации изобутилена в присутствии красной глины в качестве катализатора (таблица). Как видно из таблицы, CO также не оказывает никакого влияния



Фиг. 2. Зависимость доли прореагировавшего водорода (в %) от содержания CO в исходном газе:

1 — на первом образце катализатора; *2* — на втором образце катализатора



Фиг. 3. Влияние отношения i-$C_4H_8 : H_2$ в исходном газе на выход жидкого гидрополимеризата от пропущенного изобутилена (*1*) и на долю прореагировавшего изобутилена (*2*). Содержание в исходном газе CO 4%

на полимеризацию изобутилена в присутствии H_2 на этом катализаторе. Ни CO, ни H_2 в реакцию не вступали, и их присутствие не вызывало увеличения выхода полимеризата, который даже несколько снизился: с 25,2% для одного изобутилена до 21,5% при содержании его 73,8% в исходной смеси. Приведенные результаты показывают, что полимеризация изобутилена на глине носит ионный характер, в то время как на катализаторе Co-глина процесс протекает, по-видимому, по радикальному механизму. В этом случае инициаторами гидрополимеризации изобутилена, вероятно, являются его полугидрированные формы — изобутильные радикалы, образующиеся на поверхности катализатора. При добавке небольших количеств CO она гидрируется с образованием более активных, по-видимому метиленовых радикалов, которые приводят к более интенсивному протеканию гидрополимеризации изобутилена. Большие количества CO приводят к адсорбционному вытеснению других компонентов и ослаблению реакции.

Влияние соотношения изобутилена к водороду в исходной тройной смеси на выход гидрополимеризата изобутилена. Была проведена серия опытов на новой порции первого образца катализатора с газовыми смесями, в которых содержание CO составляло 4%, а отношение i-$C_4H_8 : H_2$ варьировалось от 0,5 до 10 (фиг. 3). Максимальный выход жидких продуктов реакции от пропущенного изобутилена получался при

i-$C_4H_8 : H_2 = 2$. С понижением этого отношения выход понижался, а доля прореагировавшего изобутилена возрастала из-за усиления реакции гидрирования. Подобный максимум ранее наблюдался [5] для этилена при отношении $C_2H_4 : H_2 = 2{,}5$—3.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость выхода продуктов гидрополимеризации изобутилена над катализатором Co-глина при атмосферном давлении и 190° от концентрации окиси углерода и соотношения изобутилена к водороду в исходной газовой смеси.
2. Максимальный выход гидрополимеризата получен при 2—4% CO в исходной смеси и соотношении i-$C_4H_8 : H_2 = 2$.
3. На катализаторе глине ни водород, ни окись углерода не влияют на протекание полимеризации изобутилена.
4. На основании полученных результатов высказано предположение о радикальном механизме реакции гидрополимеризации изобутилена на Co-глине и ионном механизме полимеризации на глине, взятой в качестве катализатора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Докл. АН СССР **124**, 111 (1959).
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 145.
3. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 978.
4. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов. Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 63.
5. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и И. В. Гусева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 890.

Б. Н. ДОЛГОВ, Н. Е. ГЛУШКОВА и Н. П. ХАРИТОНОВ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА *p*-ТРИМЕТИЛСИЛИЛБЕНЗАЛЬДЕГИДА

В литературе известен ряд кремнесодержащих альдегидов [1], в частности, *o*-, *m*- и *p*-триметилсилилбензальдегид [2, 3] и *p*-трифенилсилилбензальдегид [4]. Однако свойства триалкилсилилбензальдегидов почти не изучены. Сообщалось, что *p*-триметилсилилбензальдегид реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином и *p*-нитрофенилгидразином, перегоняется с водяным паром из кислого раствора без расщепления $Si - C_{ap}$ связи, на воздухе переходит в кислоту и подвергается реакции аутооксидации [2, 3]. *p*-Трифенилсилилбензальдегид известен еще меньше; получен его оксим и тиосемикарбазон [1].

Ни одна из этих работ не ставила своей целью изучить свойства триалкилсилилбензальдегидов. Настоящая работа посвящена изучению некоторых свойств *p*-триметилсилилбензальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

p-Триметилсилилбензальдегид получен через Mg-органический синтез по реакции [1]:

$$p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4MgBr + HC(OC_2H_5)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{гидролиз}} p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CHO$$

Синтез осуществлялся в атмосфере азота. Выход чистого *p*-триметилсилилбензальдегида с т. кип. 118—119° (15 *мм*) составлял 60—65% от теорет.; n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 0,9865; найдено *MR* 55,35; вычислено *MR* 54,73. Найдено: Si 15,81; 15,77%. $C_{10}H_{14}SiO$. Вычислено: Si 15,75%. Литературные данные [1]: т. кип. 119° (15 *мм*); [2]: т. кип. 118° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 0,9862.

Исходный *p*-бромтриметилсилилбензол приготовлен, согласно реакции [5]:

$$p\text{-}BrC_6H_4MgBr + (CH_3)_3SiCl \rightarrow p\text{-}BrC_6H_4Si(CH_3)_3 + Mg\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}$$

Выход чистого *p*-бромтриметилсилилбензола с т. кип. 116,8—117,2° (7 *мм*) составлял 35—40% от теорет.; n_D^{20} 1,5302; d_4^{20} 1,2202; найдено *MR* 58,01; вычислено *MR* 58,70. Найдено: Si 12,15; 12,35%; $C_9H_{13}SiBr$. Вычислено: Si 12,25%. Литературные данные [5]: т. кип. 146—148° (50 *мм*); d_4^{20} 1,2197; n_D^{20} 1,5302.

p-Триметилсилилбензальдегид представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом и способен давать качественные реакции, присущие карбонильной группе. Так, нами получена реакция серебряного зеркала и цветная реакция с фуксиносернистой кислотой. *p*-Триметилсилилбензальдегид с бисульфитом натрия легко дает бисульфитное соединение, белый кристаллический порошок с т. пл. 154—155°. Бисульфитное соединение при обработке разбавленными кислотами (8—10%) количественно распадается с образованием чистого *p*-триметилсилилбензальдегида с т. кип. 188° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5245.

Кроме того, со спиртовым раствором гидроксиламина, приготовленного из солянокислого гидроксиламина, получен оксим — белый кристаллический порошок с т. пл. 62—63°; с 2,4-динитрофенилгидразином дает 2,4-динитрофенилгидразон, оранжевые кристаллы с т. пл. 220°. Литературные данные [1]: т. пл. 209°; с семикарбазидом дает семикарбазон, белый кристаллический порошок с т. пл. 199,5° *.

p-Триметилсилилбензальдегид легко вступает в реакции присоединения с аммиаком и ароматическими аминами.

Синтез три-(*p*-триметилсилил) бензальдиамина

$$\left[3p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CHO + 2NH_3 \rightarrow \begin{matrix}p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CH{=}N\\p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CH{=}N\end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_4Si(CH_3)_3\text{-}p\right]$$

В 5,4 *г* (0,03 *М*) *p*-триметилсилилбензальдегида в течение 5 час. пропускался высушенный щелочью аммиак. Полученный таким образом альдегидаммиак (с выходом 14,1 *г*, что составляет 91,3% от теорет.) после двукратной перекристаллизации из спирта представлял собой белый кристаллический порошок с т. пл. 110—111°. Найдено: Si 16,39; 16,55; C 69,96; 69,78; H 8,49; 8,41%; мол. в. 510,82. $C_{30}H_{42}Si_3N_2$. Вычислено: Si 16,36; C 69,97; H 8,22%; мол. вес 514,95.

Синтез *p*-триметилсилилбензальанилина

$$[p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CHO + H_2NC_6H_5 \rightarrow p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CH{=}NC_6H_5 + H_2O]$$

Смесь 3,6 *г* (0,02 *М*) *p*-триметилсилилбензальдегида и 1,9 *г* (0,02 *М*) свежеперегнанного анилина [т. кип. 183,7° (757,2 *мм*)] нагревалась на водяной бане в течение 4 час. После перегонки в вакууме получено 4,9 *г* *p*-триметилсилилбензальанилина (слегка желтоватая вязкая жидкость), что составляет 96% от теорет.; т. кип. 193,5—194,0° (6 *мм*); n_D^{20} 1,6130; d_4^{20} 1,0492. Найдено: Si 11,07; 10,70; C 73,83; 73,72; H 7,51; 7,21%. $C_{16}H_{19}SiN$. Вычислено: Si 11,08; C 75,83; H 7,56%.

Взаимодействие *p*-триметилсилилбензальдегида с диметиланилином

$$\left[p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CHO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{ZnCl_2} p\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4CH\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\right]$$

9 *г* (0,05 *М*) *p*-триметилсилилбензальдегида и 12 *г* свежеперегнанного диметиланилина [т. кип. 192—193,5° (758,1 *мм*)] смешивались в фарфоровой чашке с 5 *г* (0,037 *М*) безводного хлористого цинка. Смесь нагревалась при перемешивании 4 часа на водяной бане. Полученная темно-зеленая вязкая масса очищалась от непрореагировавших исходных веществ перегонкой с водяным паром. Остаток от перегонки с водяным паром перекристаллизовывался из этилового спирта. Получено кремнесодержащее лейкооснование типа малахитовой зелени — порошок белого цвета с т. пл. 162,5—

* Оксим, 2,4-динитрофенилкарбазон и семикарбазон получены согласно описанной в литературе методике [6].

164 5°. Найдено: Si 7,18; 6,67; С 82,87; 82,90; Н 8,00; 8,15%. $C_{26}H_{34}SiN_2$. Вычислено: Si 6,96; С 83,60; Н 7,92%.

Окисление полученного лейкооснования произведено по известной в органическом синтезе методике.

Из 5 *г* лейкооснования получено 4 *г* двойной соли красителя и хлористого цинка. Полученный краситель — кремнесодержащий краситель типа и цвета малахитовой зелени. Хлорцинковая соль этого красителя имеет т. пл. 220°, легко растворима в воде, спирте, эфире. Свойства красителя изучаются.

Нами получено также кремнесодержащее лейкооснование типа бензаурина. Результаты исследования будут сообщены позднее.

ВЫВОДЫ

1. Изучены некоторые свойства *p*-триметилсилилбензальдегида. *p*-Триметилсилилбензальдегид дает характерные для карбонильной группы качественные реакции (серебряного зеркала и с фуксиносернистой кислотой) и свободно вступает в реакции присоединения с бисульфитом натрия, 2,4-динитрофенилгидразином, семикарбазидом, гидроксиламином, аммиаком и ароматическими аминами.
2. В результате проделанных реакций впервые получены бисульфитное соединение, семикарбазон и оксим *p*-триметилсилилбензальдегида, три-(*p*-триметилсилил)бензальдиамин и *p*-триметилсилилбензальанилин.
3. Выявлена возможность получения кремнесодержащих красителей трифенилметанового ряда.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. George, M. Prober, J. R. Elliot, Chem. Rev. 56, 1153 (1956).
2. K. C. Frisch, Ph. D. Shroff, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1249 (1953).
3. R. G. Severson, R. J. Rosscup и др., J. Amer. Chem. Soc. 79, 6540 (1957).
4. Chem. Abstrs. 48, 624 (1954).
5. Ch. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2103 (1946).
6. К. Бауэр, Анализ органических соединений, ИЛ, 1953.

О. К. БОГДАНОВА, А. П. ЩЕГЛОВА и А. А. БАЛАНДИН

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ C_2 И C_5 НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

В предыдущих работах [1] были приведены данные по изучению кинетики дегидрогенизации спиртов различного строения и установлены некоторые закономерности в изменении кинетических и адсорбционных характеристик в зависимости от строения молекул дегидрируемых спиртов. В настоящей работе исследовалась кинетика дегидрогенизации первичных спиртов нормального строения от амилового до нонилового и этилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов была такая же, как в предыдущей работе. Опыты проводились на том же окисном катализаторе, который, как было показано, проводит дегидрогенизацию спиртов избирательно без заметного образования продуктов разложения или дегидратации спиртов. Скорость реакции определялась по объему выделившегося водорода. Между количествами выделившегося водорода и образовавшегося альдегида наблюдалось близкое соответствие. Этиловый спирт брался абсолютированный, спирты C_5—C_9 сушились метилатом магния [2] и перегонялись на эффективной колонке в 60 теоретических тарелок и в вакууме. Альдегиды для опытов с бинарными смесями, спирт — альдегид, для определения относительных адсорбционных коэффициентов выделялись из катализатов, сушились и перегонялись. Константы исследуемых спиртов приведены в табл. 1. Опыты со спиртами проводились в интервале температур 300—360° и скорости пропускания 1 и 1,4 *мл* спирта в 5 мин.

Этиловый спирт. Степень превращения спирта в альдегид в интервале температур 318—398° составляет от 10,9 до 62,7% (табл. 2). Опыты с бинарными смесями, спирт — альдегид, проводились при 325—360° и $v = 1$ *мл* в 5 мин. Найдено, что относительный

Таблица 1

Физические константы спиртов и альдегидов

Вещество	Исходное вещество			Литературные данные [3,4]		
	т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Спирты						
Этиловый	78,0	0,7903	1,3614	78,3	0,7900	1,3614
Амиловый	136,8—137,3	0,8146	1,4100	137—137,8	0,8147	1,4099
Гексиловый	155,1—155,8	0,8196	1,4188	155—156	0,8204	n_D^{25} 1,4191
Гептиловый	176,0—176,5	0,8180	1,4230	176,3—176	d_4^{22} 0,8173	n_D^{22} 1,4232
Октиловый	194,5	0,8268	1,4296	195,2	0,8270	n_D^{24} 1,4343
Нониловый	213,5	0,8284	1,4343	213,5	d_4^{25} 0,8280	n_D^{15} 1,4358
Альдегиды						
Уксусный	20,3		1,3315	20,8	0,780	1,3316
Валерьяновый	103,8—104	0,8133	1,3985	103,4	$d_4^{11,2}$ 0,8185	n_D^{15} 1,4003
Гексиловый	131—132,5	0,8152	1,4160	131	0,8176	1,4039[5]
Гептиловый	152,5—153,5	0,8138	1,4175	152,8—153,2	0,8174	n_D^{19} 1,4137
Октиловый	164—165	0,8267	1,4214	167—170	0,8258	1,4217
Нониловый	$94_{(22\ мм)}$	0,8365	1,4365	$93,5_{(23\ мм)}$	$d_4^{17,5}$ 0,8390	$n_D^{17,5}$ 1,4276

Таблица 2

Дегидрогенизация первичных спиртов нормального строения

Спирт	Температура в °C	Количество H_2 (Н. Т. Д), выделившееся в 5 мин. в *мл*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2 в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	C_2H_4	H_2
1	2	3	4	5	6	7
Этиловый	Подача 1 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 385 *мл*					
	325	56,1	14,5	1,2	1,0	Не опр.
	338	73,7	19,1	1,2	1,6	97,2
	360	112,0	29,1	1,8	2,2	96,0
	375	157,7	40,9	2,4	2,4	95,2
	398	241,5	62,7	2,8	3,0	94,2
	Подача 1,4 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 539 *мл*					
	318	58,8	10,9	1,0	0,8	98,2
	339	102,7	19,1	1,2	1,2	97,6
	361	164,7	30,5	1,6	2,2	96,2
	384	259,9	48,2	2,4	2,8	94,8
Амиловый	Подача 1 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 207 *мл*					
	302	22,4	10,8	0,2	Нет	99,8
	320,5	35,2	17,0	0,4	»	99,6
	342	64,9	31,3	0,4	»	99,6
	361	94,9	45,6	0,6	»	99,4
	Подача 1,4 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 290 *мл*					
	303	32,0	11,0	0,4	Нет	99,6
	320	53,0	21,8	0,6	»	99,4
	345	85,0	29,4	0,6	»	99,4
	360	116,0	40,0	0,6	»	99,4
	380	160,0	55,0	Не определялось		

Продолжение табл. 2

Спирт	Температура в °C	Количество H_2 (Н. Т. Д) выделившееся в 5 мин. в *мг*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2 в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	C_2H_4	H_2
1	2	3	4	5	6	7
Гексиловый	Подача 1 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 180 *мл*					
	309	28,0	15,5	0,8	Нет	99,2
	340	53,0	29,4	1,0	»	99,0
	345	58,0	32,2	1,0	»	99,0
	360	76,0	42,2	1,0	»	99,0
	386	116,0	64,4	2,2	»	97,8
	Подача 1,4 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 252 *мл*					
	319	46,0	18,2	0,8	Нет	99,0
	340	68,0	27,0	1,2	»	98,8
	361	101,0	40,1	1,0	»	99,0
	381	138,0	54,7	2,2	»	97,8
Гептиловый	Подача 1,4 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 221,2 *мл*					
	302	31,5	14,25	Нет	Нет	100
	320	52,0	23,5	0,2	»	100
	340	77,0	34,8	0,4	»	99,6
	360	110,0	49,7	0,6	»	99,6
Октиловый	Подача 1 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 141,2 *мл*					
	280	10,3	7,3	Нет	Нет	Не опр.
	322	32,3	22,8	0,4	»	99,6
	342	52,3	37,3	0,4	»	99,6
	360	70,2	49,8	0,6	»	99,3
	Подача 1,4 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 197 *мл*					
	283	15,5	7,8	Нет	Нет	Не опр.
	300	26,0	13,1	0,2	»	99,8
	318	40,7	20,5	0,4	»	99,4
	340	63,0	32,0	0,4	»	99,6
	360	88,0	44,6	0,4	»	99,6
Нониловый	Подача 1 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 128,8 *мл*					
	280	9,8	7,7	Нет	Нет	100
	320	30,5	23,6	»	»	100
	342	50,0	38,8	0,4	»	99,6
	360	66,0	51,2	0,4	»	99,6
	Подача 1,4 *мл* спирта в 5 мин.; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 180,3 *мл*					
	303	22,0	12,2	Нет	Нет	100
	320	36,0	20,0	0,4	»	99,6
	340	55,0	30,4	0,6	»	99,4
	360	80,0	44,4	0,6	»	99,4

адсорбционный коэффициент ацетальдегида изменяется с температурой от 6,2 при 325° до 2,6 при 360° (табл. 3).

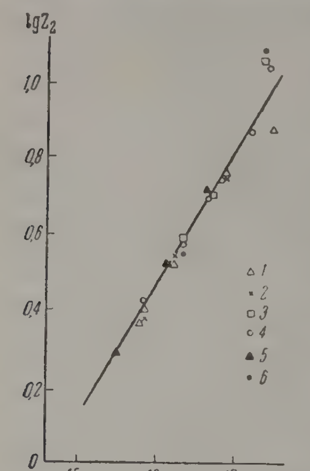
н.Амиловый спирт. Опыты проводились при 302—380° и v = 1 и 1,4 *мл* в 5 мин. (табл. 2). Степень превращения спирта в альдегид составляет от 10,7 до 55%. Относительный адсорбционный коэффициент альдегида в интервале температур 303—360° и v=1,4 *мл* смеси в 5 мин. изменяется от 11,6 до 2,4 (табл. 3).

н. Гексиловый спирт. Скорость дегидрогенизации спирта измерялась при 309—386°. Степень превращения спирта составляет от 15,5 до 64,4% (табл. 2). Бинарные смеси спирт — альдегид проводились над катализатором при 309—360° и $v=1$ *мл* в 5 мин.; адсорбционные коэффициенты альдегида изменяются от 7,5 до 2,7 (табл. 3).

н. Гептиловый спирт. Степень превращения спирта в интервале температур 302—360° и $v=1,4$ *мл* в 5 мин. составляет от 14,2 до 49,7% (табл. 2). Относительный адсорбционный коэффициент альдегида, измеренный в этих же условиях, изменяется от 11,0 до 2,7 (табл. 3).

н. Октиловый спирт. Опыты проводились в интервале температур 280—380° и $v=1$ и 1,4 *мл* в 5 мин. Степень дегидрогенизации спирта составляет от 7,3 до 67% (табл. 2). Относительный адсорбционный коэффициент альдегида, измеренный при 300—360° и $v=1,4$ *мл* смеси в 5 мин., изменяется от 7,7 при 300° до 2,6 при 360° (табл. 3).

н. Нониловый спирт. Степень превращения спирта в альдегид при 280—360° и $v = 1,4$ *мл* спирта в 5 мин. составляет от 7,7 до 62,7%. Относительный адсорбционный коэффициент альдегида в интервале температур 303—360° и $v=1,4$ *мл* в 5 мин. изменяется от 12,1 до 2,4 (табл. 3).



Фиг. 1. Зависимость lg z_2 от обратной абсолютной температуры:

1 — этиловый; *2* — амиловый; *3* — гексиловый; *4* — гептиловый; *5* — октиловый; *6* — нониловый спирты

Таким образом, из приведенных данных видно, что в исследованных условиях первичные спирты нормального строения дегидрируются с близкими скоростями. Вели-

Таблица 3

Адсорбционные коэффициенты альдегидов и вычисленные из них термодинамические функции

Альдегид	Температура в °С	Содержание спирта в смеси в %	m_0	m	z_2	ΔF в *кал*	ΔH в *ккал*	ΔS в *кал/град·мол*
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Уксусный	330	79,0	62	26	5,3	—1995	13,5	25,7
	345	79,0	85	45	3,4	—1500		24,3
	360	79,0	112,2	66,7	2,6	—1200		23,2
	325	79,0	56,1	21,5	6,2	—2125		26,1
Валерьяновый	303	80,0	32	8,4	11,6		14,2	
	320	80,0	53	21,8	5,7	—1627		26,7
	345	80,0	85	45,3	3,5	—1537		25,5
	360	80,0	116	72,5	2,4	—1100		24,2
Гексиловый	309	80,0	28	9,6	7,5		13,5	
	328	80,0	41,5	18,5	5,0	—1920		25,6
	345	80,0	58	31	3,5	—1527		24,4
	360	80,0	76	45,5	2,7	—1248		23,4
Гептиловый	302	80,0	31,5	8,6	11,0		13,5	
	320	80,0	52	21,7	5,6	—2027		26,2
	340	80,0	77	39,5	3,8	—1624		24,6
	360	80,0	110	65,3	2,7	—1248		23,4

Продолжение табл. 3

Альдегид	Температура в °C	Содержание спирта в смеси в %	m_0	m	z_2	ΔF в кал	ΔH в ккал	ΔS в кал/град·мол
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Октиловый	300	77,5	26	8,0	7,7			
	320	77,5	43	16,3	5,6	—2027		27,4
	340	77,5	63	29,9	3,8	—1624		25,8
	345	77,5	68	34,3	3,4	—1500	14,2	25,4
	360	77,5	88	50	2,6	—1200		24,4
Нониловый	303	80,0	22	6,6	12,1			
	320	80,0	36	15,0	5,6	—2027		26,8
	340	80,0	55	28,8	3,6	—1571	13,8	25,0
	345	80,0	61,5	33,2	3,4	—1500		24,8
	360	80,0	80	50	2,4	—1100		23,7

чины относительных адсорбционных коэффициентов альдегидов также близки между собой. Найдено, что между z_2 и обратной абсолютной температурой существует логарифмическая зависимость. Точки для исследованных первичных спиртов норм. строения хорошо укладываются на прямую (фиг. 1).

ВЫВОДЫ

Относительные адсорбционные коэффициенты альдегидов являются функцией температуры, уменьшаясь при ее повышении. В первом приближении они не зависят от длины цепи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 785, 795; А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, там же, **1957**, 909.
2. H. Lund, J. Bjerrum, Ber. **64**, 210 (1931).
3. Справочник химика, т. 2, М.—Л., 1951.
4. Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie (1921); E. H. Huntress, S. P. Milliken, Identification of pure organic compounds, London, 1941.
5. Bachman, Organic Syntesis **16**, 41—43 (1936).

О. К. БОГДАНОВА, А. П. ЩЕГЛОВА и А. А. БАЛАНДИН

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ C_4 И C_8 НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

В настоящей статье рассматривается кинетика реакции дегидрогенизации вторичных спиртов нормального и разветвленного строения — бутилового, октилового, диизопропилового и первичных спиртов — изобутилового и 2-этилгексилового.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов была такая же, как описано ранее [1]. Все опыты проводились на том же образце катализатора. Опыты со вторичными спиртами проводились в интервале температур от 270 до 380° со скоростью подачи спирта от 1 до 2,8 *мл* в 5 мин. Относительные адсорбционные коэффициенты z продуктов реак-

ции кетонов и альдегидов определялись по скорости дегидрогенизации бинарных смесей со спиртами в тех же условиях и рассчитывались по формуле (3):

$$z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1},$$

где m_0 и m — скорость выделения водорода при одинаковых скоростях пропускания чистого исходного вещества и смеси с p-процентами реагирующего вещества в смеси с веществом, для которого определяется z. Константы исследуемых спиртов и альдегидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические константы спиртов, альдегидов и кетонов [2]

Вещество	Исходное вещество			Литературные данные		
	т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Спирты						
втор. Бутиловый	98,5	0,8077	1,3972	99,5	0,8080	1,3972
втор. Октиловый	177,5	0,8191	1,4240	178,5	0,8193	1,4244
Диизопропиловый	137,8—139	0,8291	1,4249	140	0,8288	1,4249
2-Этилгексиловый	182,8—183	0,8320	1,4318	181—184	0,83281	0,4328
Изобутиловый	107,5	0,8034	1,3954	107,5	0,8046	1,3960
Кетоны и альдегиды						
Метилэтилкетон	79,8	0,8100	1,3788	79,6	0,8058	1,3788
Метилгексилкетон	172	0,8160	1,4165	171—173,5	0,8185	1,4162
Диизопропилкетон	124—125	0,8036	1,4010	125—126	0,8062	1,4001
Изомасляный альдегид	63,9	0,7940	1,3730	63—64	0,7938	1,3730
2-Этилгексиловый	161—162	0,8219	1,4170	162—165	0,8205	1,4150

Таблица 2

Дегидрогенизация вторичных спиртов нормального и разветвленного строения

Спирт	Температура в °C	Количество H_2 (Н. Т. Д.), выделившееся в 5 мин. в *мл*	Степень дегидрогенизации по колич. H_2 в %	Анализ газа в объемн. %	
				CO_2	H_2
втор. Бутиловый (подача 1 *мл* в 5 мин.). Теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 244,6 *мл*	265	52,0	21,2	0,2	99,6
	280	74,0	30,2	0,2	99,8
	305	115	47,0	0,2	99,8
	320	138,0	55,5	0,2	99,8
	340	173,0	70,6	0,2	99,8
втор. Октиловый (подача 1,8 *мл* в 5 мин.). Теорет. колич. H_2 из 1 *мл* 254,1 *мл*	270	39,0	15,3	0,2	99,8
	280	46,0	18,1	0,2	99,8
	300	69,0	27,1	0,2	99,8
	320	100,5	39,5	0,2	99,8
Диизопропиловый (подача 1,4 *мл* в 5 мин.). Теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* 223,8 *мл*	283	39,9	17,8	Нет	Не опред.
	300	63,0	28,2	0,2	99,8
	320,5	92,8	41,4	0,2	99,8
	340	121,4	54,2	0,2	99,8
	358	157,0	70,3	0,2	99,8

втор. Бутиловый спирт. В интервале температур 265—330° и $v = 1,0$ *мл* в 5 мин. степень превращения спирта в кетон составляет 21,2—62,9% (табл. 2). Относительный адсорбционный коэффициент метилэтилкетона изменяется с температурой от 1,7 при 280° до 1,0 при 330° (табл. 4).

Таблица 3

Дегидрогенизация первичных спиртов разветвленного строения

Спирт	Температура в °C	Количество H_2 (Н. Т. Д.), выделившееся в 5 мин. в *мл*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2 в %	Анализ газа в об. %	
				CO_2	H_2
Изобутиловый (подача 1 *мл* в 5 мин.). Теорет. колич. H_2 из 1 *мл* спирта 243,0 *мл*	301	15,9	6,6	Нет	100
	320	28,0	11,5	0,4	99,6
	340	44,0	18,1	0,6	99,4
	366	73,2	30,1	0,6	99,4
	385	108,0	44,5	0,4	99,4
	405	144,0	59,7	0,4	99,6
2-Этилгексиловый (подача 1,4 *мл* в 5 мин.). Теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* спирта 200 *мл* (подача 2,8 *мл* в 5 мин.). Теорет. колич. H_2 из 2,8 *мл* 400,1 *мл*	300	25,0	12,5	Нет	100
	320	38,0	19,0	0,2	99,8
	340	58,0	29,0	0,2	99,8
	360	82,0	41,0	0,4	99,6
	380	116,0	58,0	0,6	99,4
	360	190,6	47,6	0,2	99,8
	381	257,9	64,5	0,2	99,2
	412	369,6	92,4	0,6	99,4

Таблица 4

Адсорбционные коэффициенты кетонов и альдегидов и вычисленные из них термодинамические функции

Вещество	Температура в °C	Содержание спирта в смеси в %	m_0	m	z^2	ΔF в *кал*	ΔH в *кал*	ΔS в *кал/град. мол*
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метилэтилкетон	280	80	74	51,5	1,7	−582,3	8,4	16,2
	305	80	115	88,0	1,2	−228,0		14,9
	320	80	138	108,0	1,1	−112,0		14,3
	340	80	173	141,0	0,9	+128,2		13,5
Метилгексилкетон	270	75	39	24,0	1,9		11,3	
	280	75	46	29,5	1,7	−582,3		21,5
	300	75	69	49,0	1,23	−211,9		20,1
	320	75	100,5	79,0	0,8	+262,6		18,7
Диизопропилкетон	300	75	63	13,2	11,4	−2768	16,6	33,8
	320	75	92	28,4	6,8	−2210		31,6
	342	75	125	53,4	4,0	−1710		29,9
	361	75	161	85,4	2,7	−1200		28,1
Изомасляный альдегид	320	75	28	7,2	8,7	−2546	17,3	33,5
	340	75	44	16,0	5,3	−2077		31,5
	360	75	66	34,0	2,85	−1316		29,4
	380	75	94,5	58,0	1,9	− 832		27,8
2-Этилгексиловый альдегид	300	80	25,0	3,2	27,0		15,3	
	320	80	38,0	7,6	16,0	−3188		34,5
	340	80	58,0	16,5	10,0	−2800		29,5
	360	80	82,0	30,3	6,8	−2480		28,0
	380	80	116,0	58,0	4,0	−1796		26,1

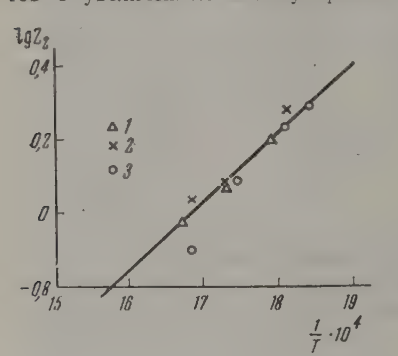
втор. Октиловый спирт. Скорость дегидрогенизации спирта измерялась в интервале температур 270—320° и скорости пропускания спирта 1,8 *мл* в 5 мин. Степень превращения спирта в кетон составляла 15,3—39,5% (табл. 2). Относительный адсорбционный коэффициент кетона в этих условиях изменяется от 1,9 при 270° до 0,8 при 320° (табл. 4).

Диизопропиловый спирт. Степень превращения спирта в исследованном интервале температур 260—360° и скорости 1,4 *мл* спирта в 5 мин. составляет 4,7—72,4% (табл. 2). Относительный адсорбционный коэффициент диизопропилкетона изменяется от 11,4 при 300° до 2,7 при 361° (табл. 4).

Изобутиловый спирт. В интервале температур 300—380° и $v=1{,}0$ *мл* спирта в 5 мин. степень превращения спирта в альдегид составляет от 6,6 до 38,8% (табл. 3). Относительный адсорбционный коэффициент изомасляного альдегида изменяется от 8,7 при 320° до 1,9 при 380° (табл. 4).

2-Этилгексиловый спирт. Опыты проводились в интервале температур 300—380° и скорости 1,4 *мл* в 5 мин. Степень превращения спирта в альдегид составляет в этом интервале температур от 12,5 до 58% (табл. 3). Относительный адсорбционный коэффициент 2-этилгексилового альдегида в этих условиях изменяется от 27 при 300° до 4,0 при 380° (табл. 4).

Приведенные данные показывают, что скорость дегидрогенизации вторичных спиртов с увеличением молекулярного веса спирта уменьшается. Так, втор. бутиловый спирт дегидрируется с большей скоростью, чем втор. октиловый. Скорость дегидрогенизации диизопропилового спирта с разветвленной цепочкой значительно превышает скорость дегидрогенизации втор. бутилового спирта нормального строения. Первичные спирты разветвленного строения дегидрируются с различной скоростью. Так, скорость дегидрогенизации 2-этилгексилового спирта близка к скорости дегидрогенизации втор. октилового спирта, а изобутиловый спирт дегидрируется с меньшей скоростью, чем первичный бутиловый спирт н. строения. Было найдено, что для вторичных спиртов существует линейная зависимость между $\lg z_2$ и $1/T$ — точки, за исключением $\lg z_2$, для диизопропилкетона, располагаются на прямой (фиг. 1).



Фиг. 1. Зависимость между $\lg z_2$ и обратной абсолютной температурой:

1 — изопропиловый спирт; *2* — втор. бутиловый; *3* — втор. октиловый

Выражаем благодарность А. П. Мещерякову за предоставленный нам 2-этилогексиловый спирт.

ВЫВОДЫ

Относительные адсорбционные коэффициенты кетонов не зависят от длины цепи и значительно возрастают с разветвлением цепи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 787, 795; **1957**, 909.
2. Справочник химика, т. 2, М.—Л., 1951; Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, т. 1 (1921).
3. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1946**, 497.

Т. П. ЖУЗЕ, А. С. ЖУРБА и Е. А. ЕСАКОВ

РАСТВОРИМОСТЬ н.ГЕКСАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И БЕНЗОЛА В СЖАТОМ ЭТИЛЕНЕ

Растворимость различных углеводородов в предельных газах, сжатых при температурах, превышающих их критические, изучена довольно подробно; сведения же о растворяющей способности сжатых (несжиженных) непредельных углеводородных газов в литературе крайне скудны. Изучение растворимости жидких углеводородов в этилене представляется интересным с двух точек зрения: во-первых, сжатые непредельные углеводородные газы в настоящее время начинают использоваться в качестве эффективных растворителей в некоторых промышленных процессах [1, 2]; во-вторых, данные о растворяющей способности сжатых непредельных углеводородных газов по отношению к жидким углеводородам различной природы могут быть использованы для развития теории межмолекулярных взаимодействий в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовалась растворимость в сжатом этилене н. гексана, циклогексана и бензола. Физико-химическая характеристика этих углеводородов приведена в таблице.

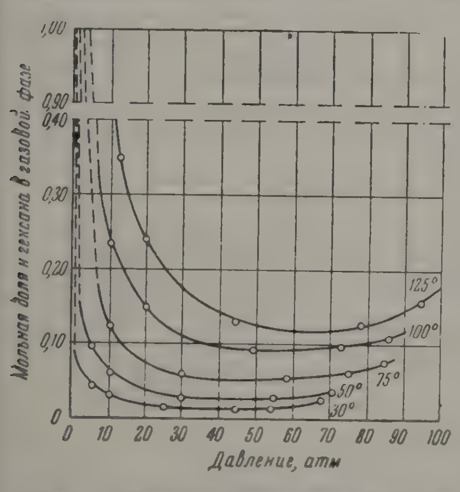
Таблица

Углеводород	Т. кип. в °С при 760 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Объем моля в *см³/М*	Скрытая теплота испарения* при т. кип. в *кал/М*
н.Гексан	68,8	0,6601	1,3758	130,7	6900
Циклогексан	80,9	0,7801	1,4271	108,1	7185
Бензол	79,5	0,8788	1,5017	88,9	7353

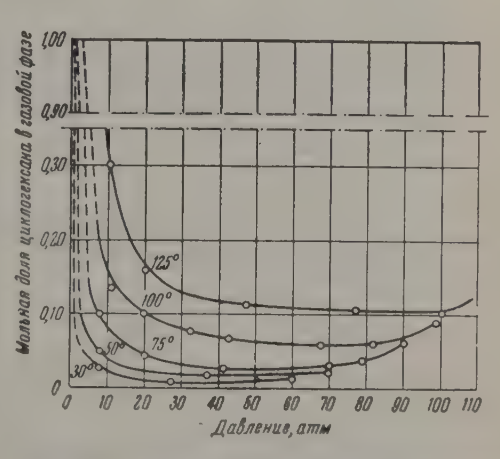
* Литературные данные.

Использованный этилен содержал 2,9% примеси этана. Критическая температура его равнялась 10,5°.

Изучение растворимости н.гексана, циклогексана и бензола проводилось в термостатированном сосуде равновесия с внутренней электромагнитной мешалкой по известной методике, заключающейся в отборе пробы газовой фазы, находящейся в равновесии с жидкой фазой, при изобарных и изотермических условиях. Температура



Фиг. 1. Изотермы растворимости н.гексана в сжатом этилене



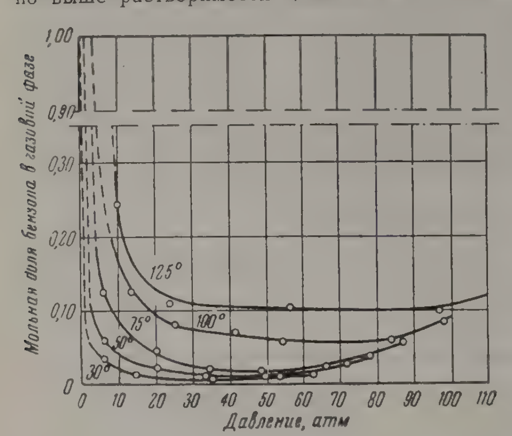
Фиг. 2. Изотермы растворимости циклогексана в сжатом этилене

опыта в сосуде равновесия поддерживалась с точностью до ±0,05°, давление определялось двумя грузовыми манометрами с разными диапазонами измерения. Точность отсчета давления составляла 0,3%. Ошибка в определении концентрации растворенного вещества в газовой фазе не превышала 0,002 мольной доли.

Данные измерений растворимости н.гексана, циклогексана и бензола представлены в виде графиков $N=f(P)$ на фиг. 1, 2, 3. Из графиков видно, что с повыше-

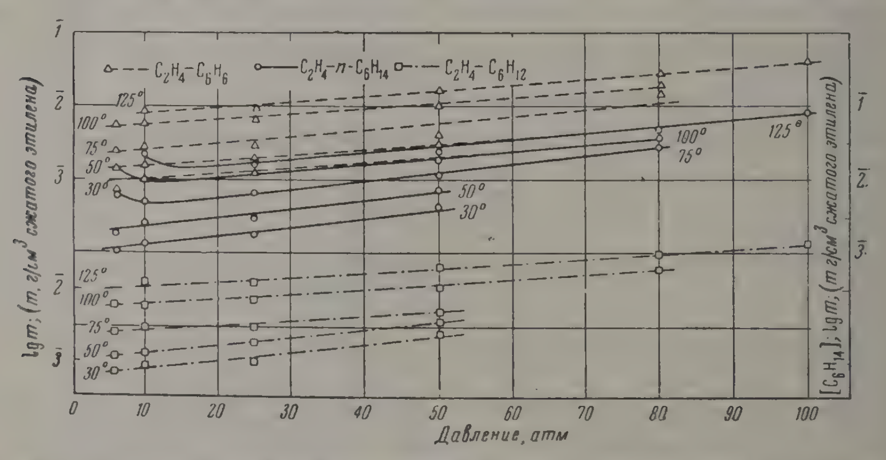
нием температуры мольная доля жидкого углеводорода в газовой фазе возрастает. Для системы этилен — н.гексан переход от левой ветви кривой растворимости к правой происходит по мере повышения температуры все в меньшем интервале давлений, минимум кривой делается более резко очерченным. Для системы этилен — циклогексан и этилен — бензол эта закономерность не наблюдается.

Как следует из графиков (фиг. 1—3), растворимость н.гексана в этилене заметно выше растворимости циклогексана и бензола при всех исследованных температурах. Растворимость циклогексана и бензола в этилене при температурах 30, 50, 75 и 100° почти одинакова в пределах точности эксперимента и лишь при температуре 125° мольная доля циклогексана в газовой фазе заметно выше таковой бензола при одном и том же давлении. Это обстоятельство, несомненно, связано с природой исследованных жидких углеводородов. н.Гексан состоит из молекул в виде открытой цепи. Сравнение констант н.гексана, косвенно характеризующих молекулярное поле, с таковыми константами бензола и циклогексана (температура кипения, упругость пара, молярный объем, скрытая теплота испарения и др.) показывает, что переход молекул н.гексана в газовую фазу может быть осуществлен при меньшей затрате энергии по сравнению с переходом в газовую фазу молекул циклогексана и бензола. Сравнение констант, характеризующих молекулярное взаимодействие бензола и циклогексана, показывает, что тенденция перехода в газовую фазу у этих углеводородов при температурах, лежащих вблизи их температур кипения, примерно одинакова.



Фиг. 3. Изотермы растворимости бензола в сжатом этилене

Нами сделана попытка использовать уравнение Робена и Водара [3] для расчета растворимости н.гексана, циклогексана и бензола в этилене. При этом мы ограничили уравнение вторым вириальным коэффициентом B_{12}, отражающим взаимодействие пары разнородных молекул. Оказалось, что в интервале температур 30—75° и давлениях до 10 *атм* величины растворимости, рассчитанные из этого уравнения, хорошо

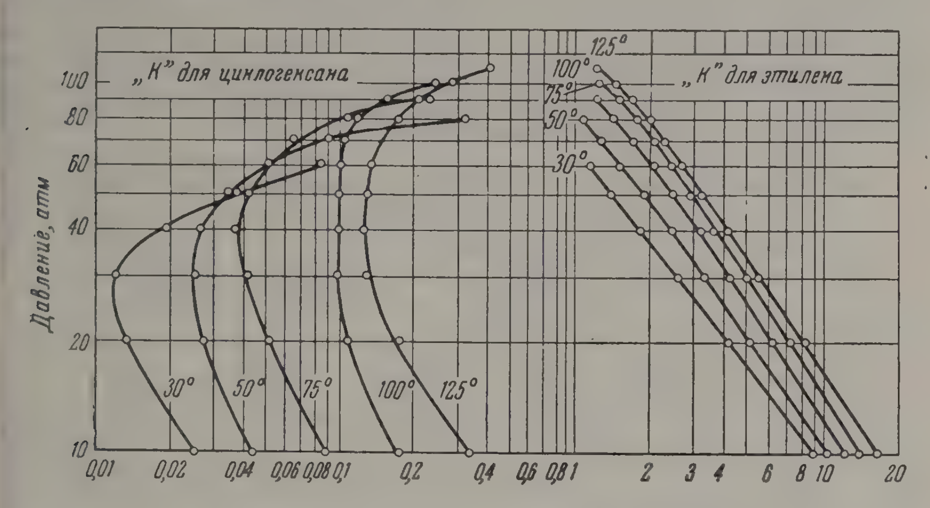


Фиг. 4. Изотермы растворимости н.гексана, циклогексана и бензола в сжатом этилене

согласуются с экспериментально полученными величинами. При более высоких давлениях это уравнение совершенно не пригодно для расчетов растворимости н.гексана, циклогексана и бензола в этилене. По-видимому, в этом случае необходимо учитывать вириальные коэффициенты более высокого порядка, чем второй.

На фиг. 4 представлены экспериментальные данные по растворимости н.гексана, циклогексана и бензола в виде графиков $\lg m = f(P)t$, где m — содержание жидкого углеводорода в газовой фазе дано в $г/см^3$ сжатого этилена. Из фиг. 4 видно, что изотермы $\lg m = f(P)t$ почти линейны, исключение имеет место лишь в системе этилен — н.гексан при температурах 75—125° в области давлений до 10 *атм*.

Нами предпринята попытка представить результаты исследования в виде ряда уравнений, т. е. дать аналитическое выражение для $\lg m = f(P)t$. Для системы этилен — н.гексан уравнение имеет вид: $\lg m = (-3{,}48752 + 0{,}01368\ t) + (0{,}015136 - 0{,}00006129\ t)P$. Область применения этого уравнения ограничивается температурами $30 \div 75°$ и давлением до 50 *атм*. Средняя ошибка составляет 6%, максимальная ошибка не превышает $10 \div 12\%$.



Фиг. 5. Константа равновесия $k = \frac{y}{x}$

Для системы этилен — бензол уравнение имеет вид: $\lg m = (-3{,}5590 + 0{,}12376\ t) + (0{,}018232 - 0{,}00020942\ t)P$. Область применения этого уравнения ограничивается температурами $30 \div 75°$ и давлением до 50 *атм*. Средняя ошибка в определении растворимости по этому уравнению составляет 7%, максимальная ошибка не превышает 15%. Следует указать, что экспериментальные данные по растворимости циклогексана в этилене удалось представить эмпирическим уравнением вида, подобного приведенным выше, лишь в более узком интервале температур и давлений.

На фиг. 5 представлены константы равновесия $k = \frac{y}{x} = f(P)t$ для этилена и циклогексана, где y и x представляют собой мольные доли вещества в газовой и жидкой фазах. (В этом рисунке, напечатанном ранее [4], была ошибка в масштабе оси ординат).

ВЫВОДЫ

1. Исследована растворимость н.гексана, циклогексана и бензола в сжатом этилене в интервале температур $30 \div 125°$ и давлении до 100 *атм*.
2. Предложены эмпирические уравнения для расчета растворимости н.гексана и бензола в сжатом этилене.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Жузе и Г. И. Юшкевич, Изв. АН СССР. Отд. техн. н. № 11, 12 (1957).
2. Т. П. Жузе и Б. К. Шеремета, Новости нефтяной техники, нефтепереработка, № 4, 14 (1959).
3. S. Robin, B. Vodar, R. Bergeon, Compt. rend. **232**, 24, 2188 (1951).
4. Т. П. Жузе, А. С. Журба и Е. А. Есаков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2251.

Т. П. ЖУЗЕ и А. С. ЖУРБА

РАСТВОРИМОСТЬ ЭТИЛЕНА В н.ГЕКСАНЕ, ЦИКЛОГЕКСАНЕ И БЕНЗОЛЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В связи с начинающимся использованием сжатых углеводородных газов как растворителей в ряде процессов химической и нефтеперерабатывающей промышленности [1, 2] необходимо иметь сведения о растворимости отдельных непредельных газов в углеводородах различных классов при повышенных давлениях. Такие данные в настоящее время практически в литературе отсутствуют. Между тем они нужны как для подсчетов растворимости смесей непредельных углеводородных газов в жидкостях, так и для развития теории растворимости газов в жидкостях под давлением, которая остается еще недостаточно разработанной.

Таблица

Вещество	Константы				
	т. кип. в °С при 760 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	объем* моля в *см³/М*	скрытая* теплота испарения при т. кип. *в кал/М*
н.Гексан	68,8°	0,6601	1,3758	130,7	6900
Циклогексан	80,9	0,7801	1,4271	108,1	7185
Бензол	79,5	0,8788	1,5017	88,9	7353

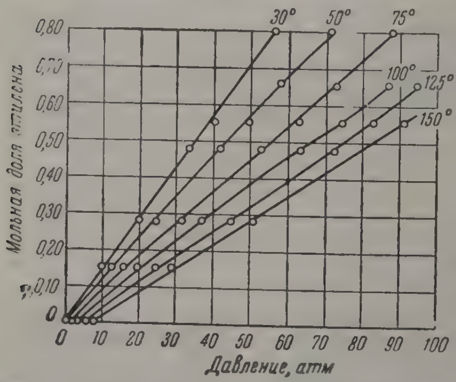
* Литературные данные.

В данной статье излагаются результаты изучения растворимости этилена в жидких н.гексане, циклогексане и бензоле при температурах 35÷150° и давлениях до 100—120 *атм*. Выбором в качестве растворителей углеводородов различной природы, но содержащих одинаковое число атомов углерода, преследовалась цель выяснить влияние природы растворителя на растворимость одного и того же газа. Такие сведения могут быть использованы для выяснения молекулярного механизма растворения газов в жидкостях под давлением. Растворимость этилена в н.гексане, циклогексане и бензоле изучалась на установке, описанной в работе [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилен, примененный в данном исследовании, имел чистоту 97,1%; он содержал 2,9% примеси этана. Удельный вес его по отношению к воздуху равнялся 0,9748. Характеристика углеводородов приведена в таблице.

Методика исследования растворимости этилена в жидких углеводородах заключалась в определении давления насыщения и соответствующего ему удельного объема для ряда смесей этилена с жидким углеводородом известного состава. Точное значение давления насыщения каждой исследуемой смеси и соответствующий ему удельный объем определялись по излому кривых $v = f(P)t$, вычерченных на крупномасштабных диаграммах. По полученным данным построены кривые растворимости этилена в н. гексане, циклогексане и бензоле и представлены на фиг. 1—3. Как видно из фиг. 1—3, грубая линейная зависимость растворимости этилена от давления имеет место лишь в системе этилен — н.гексан. В противоположность ей для системы этилен — бензол характерно наибольшее отклонение зависимости растворимости от прямолинейной даже при высоких температурах.

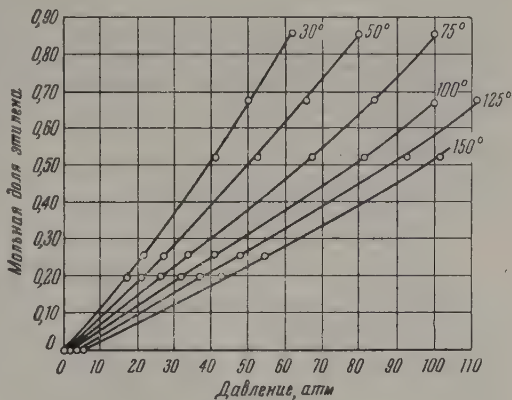


Фиг. 1. Изотермы растворимости этилена в н.гексане

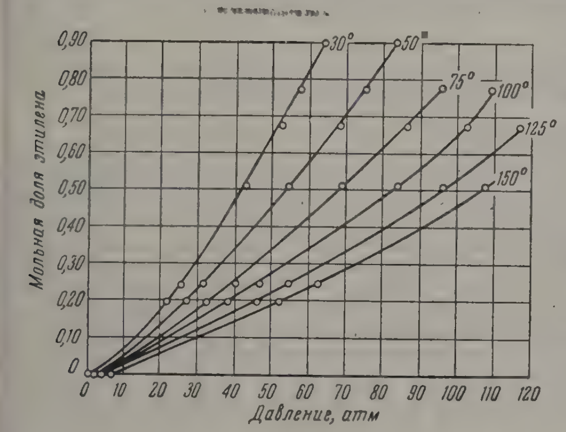
Кривые растворимости этилена в циклогексане имеют промежуточный характер во всем исследованном диапазоне температур и давлений. Как следует из графиков (фиг. 1—3), растворимость этилена в исследованных углеводородах понижается с ростом температуры при постоянном давлении. Растворимость этилена при заданных температуре и давлении понижается в ряду н.гексан — циклогексан — бензол

Интересно проследить связь выявленной закономерности растворимости этилена в н.гексане, циклогексане и бензоле с молекулярными константами этих углеводородов. При теоретической разработке вопросов растворимости газов в жидкостях необходимо учитывать: 1) силы взаимодействия между молекулами газа, 2) силы взаимодействия между молекулами жидкости и 3) силы взаимодействия между молекулами растворенного газа и молекулами растворителя. Поскольку нами исследовалась растворимость одного и того же газа в различных жидкостях, мы ограничимся рассмотрением факторов, указанных в пункте 2. Данные, характеризующие силы взаимодействия молекул этилена с молекулами н.гексана, циклогексана и бензола, в литературе отсутствуют.

О молекулярном поле жидкости, являющемся функцией природы, можно косвенно судить по величине скрытой теплоты испарения, по значению мольного объема, поверхностного натяжения и т. д. По данным таблицы можно проследить изменение этих констант у интересующих нас углеводородов. Видно, что в ряду n-C_6H_{14}—C_6H_{12}—C_6H_6 имеет место понижение мольного объема, повышение скрытой теплоты испарения. Представив себе в первом приближении механизм растворения этилена как внедрение молекул газа в комплекс молекул жидкости, можно предположить на основании данных таблицы, что растворимость этилена должна падать в ряду н.гексан — циклогексан — бензол.

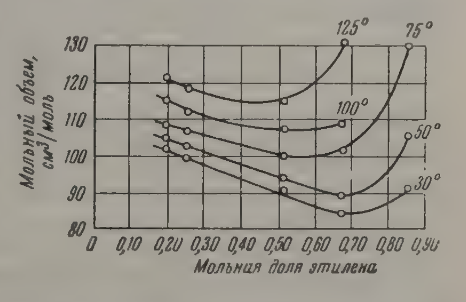


Фиг. 2. Изотермы растворимости этилена в циклогексане



Фиг. 3. Изотермы растворимости этилена в бензоле

Результаты исследования растворимости этилена в указанных жидкостях хорошо согласуются с этим предположением. Экспериментально полученные удельные объемы, соответствующие давлениям насыщения смесей при различных температурах, были пересчитаны в мольные объемы $V_м$. В качестве примера на фиг. 4 представлена зависимость мольного объема системы этилен—циклогексан от мольной доли этилена N_2 при температурах 30, 50, 75, 100 и 125°. Из фиг. 4 видно, что при температурах 30 и 50° $V_м$ линейно уменьшается с увеличением содержания этилена в жидкой фазе, вплоть до значений N_2=0,65—0,70. При дальнейшем увеличении N_2 знак зависимости меняется и $V_м$ растет с повышением N_2 при данной температуре, причем тем резче, чем выше температура. Аналогичная зависимость $V_м$ от N_2 наблюдается и для системы этилен—бензол. Следует указать, однако, что при t=30 и 50° для этой системы линейное уменьшение $V_м$ с ростом N_2 имеет место до значений N_2=0,55—0,65.



Фиг. 4. Зависимость мольного объема раствора этилена в циклогексане от мольной доли этилена

Для системы этилен — н.гексан линейное уменьшение мольного объема с ростом содержания этилена в растворе при $t=30$ и 50° наблюдается во всем исследованном интервале концентраций этилена. При более высоких температурах характер зависимости $V_м$ от N_2 аналогичен описанному выше.

ВЫВОДЫ

1. Исследована растворимость этилена в жидких н.гексане, циклогексане и бензоле при 30—150° в интервале давлений до 120 *атм*.
2. Растворимость этилена при одинаковых температурах и давлении падает в ряду n-C_6H_{14}—C_6H_{12}—C_6H_6.
3. Вычислены мольные объемы смесей, соответствующие давлениям насыщения при температурах 30—125°.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич и Л. Е. Геккер, Маслобойно-жировая промышленность, № 6, 34 (1958).
2. Т. П. Жузе, Б. К. Шеремета, Новости нефтяной техники, нефтепереработка, № 4, 14—17 (1959).
3. Т. П. Жузе, А. С. Журба, Е. А. Есаков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2251.

Н. И. ЕРШОВ, Я. Т. ЭЙДУС и В. Р. ЕРОХИНА

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГЕКСЕНА-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА КОБАЛЬТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Ранее [1] было показано, что при атмосферном давлении и температуре 190° гексен-1 практически остается неизменным при его пропускании с объемной скоростью 0,4 час $^{-1}$ над контактом Со-глина, обычно применяемом нами для синтеза углеводородов из олефинов, водорода и окиси углерода. В этих же условиях гексен-1 в смеси с тремя молекулами водорода гидрируется примерно на 60% в гексан, одновременно претерпевая диспропорционирование по молекулярному весу с образованием вышекипящих углеводородов (C_7 и выше) с концом кипения 150° (7,6% по весу от взятого гексена) и нижекипящих: газообразных (4,4%) и жидких C_5 (11,7%). При добавке CO к смеси C_6H_{12}—H_2 диспропорционирование гексена по молекулярному весу проявляется более резко, а гидрирование в гексан ослабевает. При реакции смеси 51% гексена, 42% водорода и 7% окиси углерода (7:6:1:, опыт 228/1) образовалось 22,6% (от веса исходного олефина) вышекипящих углеводородов (C_7 и выше) с концом кипения 296°, 8,2% углеводородов C_5 и 1% углеводородных газов. Гексен прогидрировался в гексан на 20,4%.

В настоящей работе ставилось целью изучение влияния повышенной концентрации CO на ход реакции образования углеводородов из гексена-1, водорода и окиси углерода. Было взято такое соотношение компонентов в исходной парогазовой смеси (отношение H_2/CO, равное 2,2, содержание CO 18%), при которых олефины с меньшим молекулярным весом — пропилен и бутен-1 практически не вступали в реакцию [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущей работе [1]. Гексен-1 синтезировался путем термического разложения в токе азота при 490—500° уксусногексилового эфира по методу, который предложили Ван-Пельт и Вибаут [3], имел т. кип. 63,4—63,5° (760 *мм*); d_4^{20} 0,6732; n_D^{20} 1,3882; бромное число 190, что соответствует 99,6% непредельных.

В работе применялся катализатор Со-глина, промотированный 18% ThO_2 (считая на металлический Со), объем которого в стеклянной реакционной трубке диаметром 10 *мм* составлял 30 *мл*. Перед опытом с гексеном катализатор разрабатывался до полной активности при 190° смесью 1CO : $2H_2$, причем максимальный выход углеводородов составлял 180 *мл*/*м*^{3} при объемной скорости 90 час$^{-1}$. Реакция с тройной смесью гексена-1, водорода и окиси углерода при содержании компонентов в парогазовой фазе, равном 42, 40 и 18 мол.% соответственно (опыт 229), проводилась при атмосферном давлении и температуре 190°. Из пропущенных с объемной скоростью 0,27 *см*$^{-1}$

177,4 *мл* гексана-1 получено 170,5 *мл* жидкого катализата, 4,5 *мл* реакционной воды, 14,4 *л* не сконденсировавшегося при —80° конечного газа состава (в об. %): 4,1 CO_2, 2,0 C_nH_{2n}, 35,2 CO, 43,9 H_2 и 14,8 C_nH_{2n+2} и 3,6 *г* твердого парафина, снятого с катализатора при его обработке водородом при 450°. Окись углерода вступила в реакцию на 61,6%, водород на 81,3%. Отношение прореагировавших H_2 и CO равно ~3 Жидкий катализат, имевший после сушки над безводной сернокислой медью d_4^{20} 0,6822; n_D^{20} 1,3932 и бромное число 139,8, был в количестве 140 *мл* разогнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. В таблице приведены отобранные фракции и их свойства. В жидком катализате почти полностью отсутствовали углеводороды C_3—C_4, углеводородов C_5 содержалось всего 0,9%, вышекипящих углеводородов C_7 и выше 20,6%, а гексана 12,6 вес.% от пропущенного гексена-1. Углеводородные газы (C_1—C_2), содержавшиеся в конечном газе, составляли по весу 1,4% от исходного олефина.

Таблица

Номер фракции	Пределы кипения в °C	Содержание в катализате в объемн. %	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Содержание непредельных в %	C_n
I	30—44	1,0	0,6644	1,3870	184,5	97,1	C_5
II	44—63	6,3	0,6723	1,3880	188,1	99,0	C_6
III	63—64	15,1	0,6735	1,3877	181,4	95,3	C_6
IV	64—70	56,8	0,6724	1,3865	147,1	77,4	C_6
V	70—320	19,1	0,7373	1,4163	68,6	54,0	C_7—C_{17}

Из полученных данных следует, что вышекипящие углеводороды не могли образоваться только по реакции Орлова — Фишера — Тропша. Примерно 90% этих углеводородов образовалось при участии в реакции гексена-1 и лишь ~10% — синтезом из CO и H_2. На каждую молекулу CO, вступившую в реакцию образования высших углеводородов, вовлечено в эту реакцию 0,95 молекулы гексена-1. Около 56% вышекипящих углеводородов могло образоваться реакцией гидроконденсации гексена-1 с окисью углерода по схеме последовательного наращивания цепи углеродами окиси углерода:

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2} CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2;$$

$$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2} CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 \text{ и т. д.}$$

Из сопоставления результатов, полученных в настоящей работе, с результатами, полученными ранее [1], видим, что при повышении содержания CO в исходной парогазовой смеси с 7 до 18% при отношении H_2/CO, равном 2,2, гексен-1, лишь в малой степени теряет способность к образованию высших углеводородов под действием смеси окиси углерода и водорода. Однако повышение концентрации CO вызвало резкое снижение выхода углеводородов, кипящих ниже гексена и гексана, а также выхода гексана и углеводородных газов. В этих условиях пропилен и бутен-1, в отличие от гексена-1, при указанных соотношениях олефина, водорода и окиси углерода практически уже не вступают в указанную реакцию как на промотированном, так и на непромотированном катализаторе [4]. Таким образом, проявляется специфичность отдельных членов ряда олефинов, которая может быть пока выявлена лишь опытным путем и не поддается экстраполяции на основании результатов, полученных с нижекипящими гомологами.

ВЫВОДЫ

1. Изучалось влияние повышенной концентрации окиси углерода на ход реакции образования углеводородов из гексена-1, водорода и окиси углерода.
2. При изменении в исходной парогазовой смеси отношения H_2 : CO с 6 до 2,2 выход вышекипящих углеводородов снижается незначительно, но почти полностью подавляется образование нижекипящих углеводородов.
3. Повышенная концентрация окиси углерода влияет по-разному на реакцию с участием пропилена и бутена-1, с одной стороны, и гексена-1 — с другой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов и Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 882.
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий и И. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 145.
3. A. J. Van Pelt jr, J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. **60**, 55 (1941).
4. Н. И. Ершов и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **115**, 1126 (1957); **119**, 1062 (1958)

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ю. Н. БУБНОВ

О ДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИНА И ФЕНИЛГИДРАЗИНА НА ЭФИРЫ ДИАЛКИЛТИОБОРНЫХ КИСЛОТ

Недавно нами было найдено, что н.бутиловый эфир ди-н.бутилтиоборной кислоты реагирует с гидразином или фенилгидразином с образованием соответственно 1,2-ди-(ди-н.бутилборил)гидразина и 1-фенил-2(ди-н.бутилборил)гидразина [1]. В данном сообщении излагаются результаты дальнейшего изучения превращений эфиров диалкилтиоборных кислот под действием гидразина и фенилгидразина.

При нагревании до 50—110° смеси двух эквивалентов н.бутилового эфира ди-н.пропилтиоборной кислоты с одним эквивалентом гидразина получается с выходом 89% ди-N,N'-(ди-н.пропилборил)гидразин (II). Реакция, очевидно, протекает через стадию образования ди-н.пропилборилгидразина (I), обладающего более высокой реакционной способностью по отношению к эфиру диалкилтиоборной кислоты, чем гидразин

$$2(n\text{-}C_3H_7)_2BSC_4H_9\text{-}n + NH_2NH_2 \rightarrow \underset{(I)}{[(n\text{-}C_3H_7)_2BNHNH_2]} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{(n\text{-}C_3H_7)_2BSC_4H_9\text{-}n} \underset{(II)}{(n\text{-}C_3H_7)_2BNH{-}NHB(n\text{-}C_3H_7)_2}$$

Соединения типа (I) не получаются также при взаимодействии ди-N, N'-(диалкилборил)гидразина с избытком гидразина. Так, при смешении ранее полученного ди-N, N'-(ди-н.бутилборил)гидразина (I) с гидразином образуется кристаллический комплекс (III), распадающийся при нагревании на компоненты

$$(n\text{-}C_4H_9)_2BNH{-}NHB(n\text{-}C_4H_9)_2 + NH_2NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_2B \begin{array}{c} \diagup NH{-}NH \diagdown \\ \nwarrow NH_2NH_2 \nearrow \end{array} B(n\text{-}C_4H_9)_2$$

(III)

Дальнейшее замещение атомов водорода в соединении (II) на диалкилборильные радикалы осуществить не удается — при нагревании с эфиром диалкилтиоборной кислоты соединение (II) не претерпевает изменений.

Эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют при 100° с фенилгидразином с образованием N-(диалкилборил)-N'-фенилгидразинов (IV)

$$R_2BSC_4H_9\text{-}n + NH_2{-}NHC_6H_5 \rightarrow \underset{(IV)}{R_2BNH{-}NHC_6H_5} + n\text{-}C_4H_9SH$$

$$R = n\text{-}C_3H_7;\quad i\text{-}C_3H_7.$$

$$\begin{array}{l} R_2B \diagdown \\ \quad\quad N{-}NH_2 \\ C_6H_5 \diagup \end{array}$$

(V)

Получающимся соединениям придается строение (IV), а не (V) на том основании, что они вступают в реакцию с тиоэфиром при более высокой температуре, чем гидразин, фенилгидразин и диалкилборилгидразин (I), имеющие незамещенные аминогруппы.

Как показали опыты, N-(диалкилборил)-N'-фенилгидразин (IV) реагирует с эфиром диалкилтиоборной кислоты только при 150—200° с образованием ди-N, N'-(диалкилборил)-фенилгидразина (VI). Образующимся соединениям

$$R_2BNH{-}NHC_6H_5 + R_2BSC_4H_9\text{-}n \rightarrow R_2BNH{-}N\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown BR_2 \end{array} + n\text{-}C_4H_9SH$$

(VI)

$$R = n\text{-}C_3H_7;\quad n\text{-}C_4H_9$$

приписывается строение (VI) на основании ранее указанного наблюдения, что атомы водорода при азоте, соединенном с диалкилборильным радикалом, не подвергаются дальнейшему замещению при действии эфиров диалкилтиоборных кислот.

Растворы N-(диалкилборил)-N'-фенилгидразинов в CCl_4 или CH_3J при стоянии окрашиваются соответственно в интенсивный синий или зеленый цвет и выделяют осадки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

н. Бутиловый эфир диизопропилтиоборной кислоты [2]. К 18, 5 *г* (0,132 *М*) триизопропилбора добавлено 14 *мл* (0,134 *М*) н.бутилмеркаптана, причем наблюдалось сильное разогревание. Реакционную массу нагревали при 150° в течение 15 мин. Выделилось 3100 *мл* газа, содержащего 132 *мМ* пропана, 0,38 *мМ* пропилена и 0,38 *мМ* водорода. При перегонке получено 17,5 *г* (76,9%) н.бутилового эфира диизопропилтиоборной кислоты с т. кип. 83—84° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4582; d_4^{20} 0,8253. Найдено: С 64,22; 64,59; Н 12,58; 12,55; В 5,91; 5,96%. $C_{10}H_{23}BS$. Вычислено: С 64,51; Н 12,45; В 5,81%.

Ди-N, N′-(ди-н.пропилборил)гидразин (II), R = n-C_3H_7. Смесь 12,6 *г* (0,068 *М*) н.бутилового эфира ди-н.пропилтиоборной кислоты (2) и 1,1 *мл* (0,034 *М*) гидразина нагревали в вакууме (34 *мм*) в течение 15 мин. с одновременной отгонкой меркаптана, постепенно поднимая температуру бани от 50 до 100°. Получено 6 *г* (89%) н.бутилмеркаптана и 6,05 *г* (79,1%) ди-N, N′-(ди-н.пропилборил)гидразина; т. кип. 121—122° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4421; d_4^{20} 0,7966. Найдено: С 64,56; 64,30; Н 13,32; 13,28; В 9,37; 9,42%. $C_{12}H_{30}B_2N_2$. Вычислено: С 64,33; Н 13,50; В 9,66%.

N-Диизопропилборил- N′-фенилгидразин (IV), R = i-C_3H_7. Смесь 13,9 *г* (0,075 *М*) н.бутилового эфира диизопропилтиоборной кислоты и 7,4 *мл* (0,07 *М*) фенилгидразина нагревали в течение 25 мин. в вакууме (150 *мм*) при температуре 100—105°. Получено 6,72 *г* (90%) н.бутилмеркаптана и 13,4 *г* (87,6%) N-(диизопропилборил)-N′-фенилгидразина с т. кип. 89—90° (0,035 *мм*); n_D^{20} 1,5151; d_4^{20} 0,9181. Найдено: С 70,93; 70,92; Н 10,45; 10,53; В 5,15; 5,17%. $C_{12}H_{21}BN_2$. Вычислено: С 70,60; Н 10,37, В 5,30%.

N-Ди-н. пропилборил -N′-фенилгидразин (IV), R = n- C_3H_7. Из 13,9 *г* (0,074 *М*) н.бутилового эфира ди-н.пропилтиоборной кислоты и 7,4 *мл* (0,07 *М*) фенилгидразина аналогичным путем получено 6,93 *г* (93,4%) н.бутилмеркаптана и 13,8 *г* (90,8%) N-(ди-н.пропилборил)-N′-фенилгидразина с т. кип. 94—95° (0,03 *мм*); n_D^{20} 1,5165; d_4^{20} 0,9196. Найдено: С 70,96; 70,90; Н 10,69; 10,70; В 5,54%. $C_{12}H_{21}BN_2$. Вычислено: С 70,61; Н 10,37; В 5,30%.

Ди-N, N′-(ди-н.пропилборил) фенилгидразин (VI) R = n-C_3H_7. Смесь 7,15 *г* (0,036 *М*) N-(ди-н.пропилборил)-N′-фенилгидразина и 9.9 *мл* (0,042 *М*) н.бутилового эфира ди-н. пропилтиоборной кислоты нагревали в течение часа в вакууме (160 *мм*) при 180—190° (температура бани). Выделилось 2,65 *г* н.бутилмеркаптана. При фракционировании в вакууме получено 7,12 *г* (68,7%) ди-N, N′-(ди-н. пропилборил)фенилгидразина с т. кип. 115—116° (0,08 *мм*). После повторной перегонки вещество имело т. кип. 105—106° (0,04 *мм*); $n_D^{21,5}$ 1,4901; $d_4^{21,5}$ 0,872. Найдено: С 71,79; 71,93; Н 11,61; 11,57; В 6,99 7,15%. $C_{18}H_{34}B_2N_2$. Вычислено: С 72.03; Н 11,42; В 7,21%.

Ди-N, N′-(ди-н.бутилборил)фенилгидразин (VI), R = n-C_4H_9. Смесь 10,8 *г* (0,047 *М*) N-(ди-н.бутилборил)-N′-фенилгидразина (1) и 12,1 *г* (0,057 *М*) н.бутилового эфира ди-н. бутилтиоборной кислоты нагревали в течение 0,5 час. в вакууме (25 *мм*) при температуре бани 100—200° с одновременной отгонкой меркаптана. Получено 4,31 *г* н. бутилмеркаптана и 13,04 *г* (78,9%) ди-N, N′-(ди-н.бутилборил)фенилгидразина с т. кип. 132—133,5° (0,03 *мм*); n_D^{20} 1,4883; d_4^{20} 0,8678. Найдено: С 73,86; 74,19; Н 11,95; 11,78; В 6,15; 6,08% $C_{22}H_{42}B_2N_2$. Вычислено: С 74,17; Н 11,88; В 6 07%.

Все борорганические производные гидразина — бесцветные жидкости, растворимые в органических растворителях, легко гидролизуются и окисляются.

Комплекс ди-N, N′-(ди-н.бутилборил)гидразина с гидразином (III), R=n-C_4H_9. Смесь 2,37 *г* ди-N, N′-(ди-н.бутилборил)-гидразина и 0,28 *г* гидразина через неделю закристаллизовалась полностью. Осадок промыли изопентаном и сушили в вакууме. Получили 2,42 *г* (88%) комплекса ди-N,N-(ди-н.бутилборил) гидразина с гидразином в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 39—40,5°. Найдено: С 61,18; 60,78; Н 13,71; 13,91. В 7,03; 6,49%. $C_{16}H_{42}B_2N_4$. Вычислено: С 61,55; Н13,56; В 6,93%. Вещество легко окисляется кислородом воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют с гидразином и фенилгидразином с образованием соответственно ди-N, N′-(диалкилборил)гидразинов и N-(диалкилборил)-N′-фенилгидразинов.
2. N-(диалкилборил)-N′-фенилгидразины реагируют при нагревании с эфирами диалкилтиоборных кислот с образованием ди-N, N′-(диалкилборил)фенилгидразинов.
3. Ди-N, N′-(диалкилборил)гидразин с гидразином образует кристаллический комплекс, распадающийся при нагревании.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 172.
2. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер и Ю. Н. Бубнов, Докл. АН СССР, **126**, 579 (1959).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ю. Н. БУБНОВ

О РЕАКЦИЯХ БОРТРИАЛКИЛОВ С ГИДРАЗИНОМ И ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

Бортриалкилы реагируют при нагревании с соединениями, содержащими активный водород,— водой [1, 2], спиртами [1, 2], аминами [1, 2] и меркаптанами [2]. Представляло интерес исследовать превращения бортриалкилов под влиянием гидразина и фенилгидразина и выявить возможность получения таким путем гидразиновых производных борорганических соединений, синтезированных нами ранее взаимодействием эфиров диалкилтиоборных кислот и гидразина и фенилгидразина [3, 4].

При смешении бортриалкилов с гидразином в эквимолекулярных количествах наблюдается сильное разогревание реакционной массы и образование комплексных соединений (I), содержащих кмпоненты в соотношении 1 : 1. Определение молекулярного веса показало, что в растворах они частично диссоциируют. При нагревании до 150—170° комплексные соединения превращаются в ди-N, N′-(диалкилборил)гидразины (III) и газообразные вещества — предельные и олефиновые углеводороды и водород. Соотношение газообразных продуктов зависит от температуры и продолжительности опытов (таблица)

$$R_3B + NH_2NH_2 \rightarrow \underset{(I)}{R_3B \leftarrow NH_2NH_2} \rightarrow \underset{(II)}{[R_2BNHNH_2]} + RH + R_{-H} + H_2$$

$$\downarrow R_3B$$

$$\text{(III)}\ \underset{(III)}{R_2BNHNHBR_2} + RH + R_{-H} + H_2$$

$$R = n\text{-}C_3H_7,\quad i\text{-}C_3H_7,\quad n\text{-}C_4H_9$$

Реакция между бортриалкилами и фенилгидразином, сопровождающаяся разогреванием, приводит к образованию кристаллических комплексных соединений (IV) в отношении 1 : 1, которые в бензольном растворе частично диссоциируют на компоненты. Так, молекулярный вес комплекса три-н.пропилбора с фенилгидразином в бензоле оказался равным 196, 197 (вычислено 248)

$$R_3B + NH_2NHC_6H_5 \rightarrow \underset{(IV)}{R_3B \leftarrow NH_2NHC_6H_5}$$

Комплексы (IV) претерпевают термический распад уже при 80—90° с образованием N-диалкилборил-N′-фенилгидразина (V) и газообразных продуктов, состоящих почти исключительно из предельных углеводородов, однако для завершения реакции необходимо под конец нагревание при 150—160°

$$\underset{(IV)}{R_3B \leftarrow NH_2NHC_6H_5} \rightarrow \underset{(V)}{R_2BNHNHC_6H_5} + RH$$

$$R = n\text{-}C_3H_7,\quad n\text{-}C_4H_9.$$

Механизм реакций бортриалкилов с соединениями, содержащими подвижный водород и сопровождающихся элиминированием предельного или смеси предельного и непредельного углеводородов и водорода, обсуждался нами ранее [2]. Все гидразиновые борорганические соединения легко окисляются на воздухе, гидролизуются водой и вступают в реакцию со спиртами, причем в этом случае, так же как и ранее [3], при алкоголизе ди-N, N′-(ди-н.пропилборил)гидразина не удалось получить ди-н.пропилборилгидразин (II), вероятно ввиду его симметризации или большей реакционной способности по сравнению с диборзамещенным гидразином (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Комплекс три-н.пропилбора с гидразином. К 0,1 *М* три-н.пропилбора добавили 0,1 *М* гидразина. Наблюдалось сильное разогревание с образованием густой бесцветной жидкости, представляющей собой комплекс три-н.пропилбора с гидразином. Молекулярный вес (криоскопия в бензоле) равен 145, 151. Вычислено для $(n\text{-}C_3H_7)_3B:N_2H_4$ 172.

К 0,1 *М* три-н.пропилбора прибавили 0,5 *М* гидразина. Молекулярный вес смеси (криоскопия в бензоле) равен 154, 145. Вычислено для 2 $(n\text{-}C_3H_7)_3B:N_2H_4$ 312.

Комплекс три-н пропилбора с фенилгидразином. К 15,46 *г* (0,11 *М*) три-н.пропилбора добавили 12 *г* (0,11 *М*) фенилгидразина. После охлаждения сильно разогревшейся смеси (~100°) выделился белый осадок, который был промыт 100 *мл* изопентана. Получено 26,4 *г* (96%) комплекса с т. пл. 59,5—60,5°. После перекристаллизации из изопентана вещество имело т. пл. 54.5—55, 58. Найдено: С 7254; 7287; Н 12,21; 12.46, В 4 51; 4,43%, мол. в 197,4, 195,6. $C_{16}H_{42}BN_2$. Вычислено: С 72,58; Н 11,78; В 4,36% мол. в. 248.

Реакции бортриалкилов с гидразином. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой, вводом для азота и обратным холодильником, соединенным с газометром, помещали 0 1 *М* триалкилбора и 0,05 *М* гидразина. При этом происходило разогревание смеси до 80—100°. Реакционную массу нагревали на металлической бане при 150—180° в течение 1—1.5 час. до прекращения выделения газообразных продуктов, а затем фракционировали в вакууме. Выход продуктов реакции и состав образующихся газов приведены в таблице.

Ди-N, N′-(диизопропилборил) гидразин имеет т. кип. 78—79° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0.7951. Найдено: С 64.31; 64.62; Н 13,46; 13,50; В 9,63; 9,54. $C_{12}H_{30}B_2N_2$. Вычислено: С 64,33; Н 13,50; В 9,66.

Реакции бортриалкилов с фенилгидразином. Опыты проводились аналогично вышеописанному. Продолжительность реакции 20—30 мин., температура 150—170°. Результаты опытов приведены в таблице.

Действие н.бутилового спирта на ди-N, N′-(ди-н.пропилборил) гидразин. Раствор 2,58 *г* (0,011 *М*) ди-N, N′-(ди-н. пропилборил) гидразина в 1,03 *г* (0.015 *М*) н.бутилового спирта нагревали 30 мин. при 130°, а затем при 160—170° (температура бани) отогнали смесь гидразина с н.бутанолом. Получено 0,86 *г* н.бутилового эфира ди-н.пропилборной кислоты с т. кип. 74—76° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4150 и 0,61 *г* исходного ди-N′ N′-(ди-н.пропилборил) гидразина с т. кип. 128—129° (14 *мм*).

Раствор 2,18 *г* (0,010 *М*) ди-N, N′-(ди-н.пропилборил) гидразина в 2,2 *г* (0,029 *М*) н.бутилового спирта нагревали при 125—130° в течение 30 мин. В вакууме (100 *мм*) отогнано 1,05 *г* смеси гидразина и н.бутанола. Получено 2,54 *г* н.бутилового эфира ди-н.пропилборной кислоты с т. кип. 74—76° (15 *мм*), n_D^{20} 1,4142; Литературные данные [5]: т. кип. 76—76,5° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4133.

Таблица

№ по пор.	R_3B		Гидразин		Температура реакции в °С	Время реакции в часах	Газообразные продукты реакции в молях			Продукт реакции	Выход в %	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)
	формула	моли	формула	моли			C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	H_2			
1	$(i\text{-}C_3H_7)_3B$	0,067	N_2H	0,033	150—170	1	0,0134	0,0367	0,0376	$[(i\text{-}C_3H_7)_2BNH]_2$	62	78—79(2)
2	$(n\text{-}C_3H_7)_3B$	0,084	N_2H_4	0,04	150—170	1,5	0,0195	0,0428	0,0446	$[(n\text{-}C_3H_7)_2BNH]_2$ [3]	53,6	123—125(11)
	$(n\text{-}C_3H_7)_3B$	0,0133	N_2H_4	0,067	155—175	1,25	0,051	0,0497	0,0524	$[(n\text{-}C_3H_7)_2BNH]_2$ [3]	62,2	109—110(5)
3	$(n\text{-}C_4H_9)B_3$	0,1	N_2H_4	0,05	150—170	1	0,392	0,0251	0,030	$[(n\text{-}C_4H_9)_2BNH]_2$ [5]	59,1	117—118(1)
	$(n\text{-}C_4H_9)_3B$	0,046	N_2H_4	0,024	155—160	1,4	0,0082	0,0198	0,0226	$[(n\text{-}C_4H_9)_2BNH]_2$ [5]	54,9	128—130(2,4)
	$(n\text{-}C_4H_9)_3B$	0,087	N_2H_4	0,044	160—180	1,5	0,025	0,029	0,036	$[(n\text{-}C_4H_9)_2BNH]_2$ [5]	55,6	129,5—131(2,5)
4	$(n\text{-}C_3H_7)_3B$	0,065	$C_6H_5NHNH_2$	0,069	160—170	0,5	0,0603	0,0016	0,0014	$(n\text{-}C_3H_7)BNHNHC_6H_5$ [3]	70	95—96(0,035)
5	$(n\text{-}C_4H_9)_3B$	0,087	$C_6H_5NHNH_2$	0,089	150—160	0,4	0,0664	0,0022	0,0022	$(n\text{-}C_4H_9)_2BNHNHC_6H_5$ [5]	62	112—113(0,08)

ВЫВОДЫ

Бортриалкилы образуют с гидразином и фенилгидразином комплексные соединения, распадающиеся при нагревании соответственно на ди-N, N′-(диалкилборил)гидразины и N-(диалкилборил)-N′-фенилгидразины.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ulmschneider, J. Goubeau, Ber. **90**, 2733 (1957).
2. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер и Ю. Н. Бубнов, Докл. АН СССР **126**, 575 (1959).
3. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 172.
4. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 368.
5. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Ж. общ. химии **29**, 3130 (1959).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Л. С. ПОВАРОВ

СИНТЕЗ 3-ЭТОКСИ-1-ФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3

Ранее нами было показано [1], что при реакции ацеталя бензальдегида с изопропенилэтиловым эфиром в присутствии хлористого цинка с высоким выходом образуется 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутан (IV). Дальнейшим исследованием было установлено, что образующаяся при этой реакции высшая фракция с т. кип. 190—200° (3 *мм*) содержит 3,3,5-триэтокси-1,5-дифенилпентен-1 (I)

$$C_6H_5-CH{=}CH-\underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{C}}-CH_2-\underset{OC_2H_5}{CH}-C_6H_5 \quad \text{(I)}$$

что было доказано следующим путем. При обработке указанной фракции 2,4-динитрофенилгидразином был получен 2,4-динитрофенилгидразон 5-этокси-1,5-дифенилпентен-1-она-3 (II.) Строение кетона (II) было установлено превращением его в дибензилиденацетон (II):

$$\underset{\text{(II)}}{C_6H_5-CH{=}CH-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\underset{OC_2H_5}{CH}-C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{C_6H_5-CH{=}CH-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH{=}CH-C_6H_5}$$

Образование 3,3,5-триэтокси-1,5-дифенилпентена-1 (I) при реакции ацеталя бензальдегида с изопропенилэтиловым эфиром можно представить как результат следующих вторичных реакций первичного продукта конденсации — 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутана (IV):

$$\underset{\text{(IV)}}{C_6H_5-\underset{OC_2H_5}{CH}-CH_2-\underset{CH_3}{C}(OC_2H_5)_2} \xrightarrow{-C_2H_5OH} \underset{\text{(V)}}{C_6H_5-CH{=}CH-\underset{OC_2H_5}{C}{=}CH_2} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{C_6H_5CH(OC_2H_5)_2} C_6H_5-CH{=}CH-\underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{C}}-CH_2-\underset{OC_2H_5}{CH}-C_6H_5$$

Возможность образования в ходе реакции 3-этокси-1-фенилбутадиена-1,3 (V) была доказана получением его из 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутана путем отщепления элементов спирта, которое легко протекает под действием как хлористого цинка, так и некоторых других реагентов кислотного характера. Образующийся 3-этокси-1-фенилбутадиен-1,3 чрезвычайно легко полимеризуется, ввиду чего выделить его удалось лишь при проведении расщепления в специальных условиях действием *p*-толуолсульфокислоты в присутствии органических оснований. Строение 3-этокси-1-фенилбутадиена-1,3 доказывается образованием из него при гидролизе бензилиденацетона (VI):

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CH=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \qquad (VI)$$

3-Этокси-1-фенилбутадиен-1,3 при полимеризации образует прозрачный твердый полимер, растворимый в бензоле и не растворимый в спирте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,3,5-Триэтокси-1,5-дифенилпентен-1 (I). В реакцию, проводившуюся по ранее описанному методу [1], было взято 88 *г* (0,5 *М*) ацеталя бензальдегида, 5 *мл* 5%-ного эфирного раствора $ZnCl_2$ и 17,2 *г* (0,2 *М*) изопропенилэтилового эфира. При разгонке продуктов реакции кроме 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутана (IV) с т. кип. 111—113° (3 *мм*) была получена фракция с т. кип. 190—200° (3 *мм*) в количестве 5 *г*, содержащая 3,3,5-триэтокси-1,5-дифенилпентена-1. При обработке этой фракции сернокислым 2,4-динитрофенилгидразином в спирте получена смесь гидразинов, из которой путем дробной перекристаллизации из спирта выделен 2,4-динитрофенилгидразон 5-этокси-1,5-дифенилпентен-1-она-3 в виде светло-оранжевых игл с т. пл. 174,5—175°. Найдено: С 65,73; 65,50; Н 5,19; 5,11; N 12,59; 12,73%. $C_{25}H_{24}N_4O_5$. Вычислено: С 65,21; Н 5,25; N 12,17%.

5-Этокси-1,5-дифенилпентен-1-он-3 (II). Фракция с т. кип. 190—200° (3 *мм*) в количестве 3,5 *г* омылялась 1%-ной H_3PO_4 по методу, описанному в литературе [2]. В результате был получен маслообразный продукт, содержащий 5-этокси-1,5-дифенилпентен-1-он-3. При отщеплении элементов спирта действием *p*-толуолсульфокислоты в толуоле [2] получен 1 *г* дибензилиденацетона с т. пл. 111—112°. Литературные данные [3]: т. пл. 112—122,5°.

3-Этокси-1-фенилбутадиен-1,3 (V). К 10 *г* (0,375 *М*) 1,3,3-триэтокси-3-фенилбутана прибавлено 0,01 *г* *p*-толуолсульфокислоты и несколько капель хинолина. Смесь осторожно нагревалась в вакууме при 2 *мм*. Когда началось отщепление спирта, давление в системе повысилось до 8—10 *мм*. После того как давление снова снизилось до 2 *мм*, нагревание было прекращено, реакционная смесь растворена в эфире, промыта раствором $NaHCO_3$ и высушена над поташом. При разгонке получено 5 *г* 3-этокси-1-фенилбутадиена-1,3 (выход 76,5%) с т. кип. 80—82° (2 *мм*); d_4^{20}0,9789; n_D^{20}1,5823. Найдено: С 82,54; 82,59; Н 8,01; 8,14%. $C_{12}H_{14}O$. Вычислено: С 82,72; Н 8,10%.

При встряхивании 3-этокси-1-фенилбутадиена-1,3 с 5%-ной HCl получен бензилиденацетон с т. пл. 40—42° Литературные данные [4]: т. пл. 40—42°. При обработке раствора 3-этокси-1-фенилбутадиена-1,3 в пиридине водным раствором солянокислого семикарбазина получен семикарбазон бензилиденацетона с т. пл. 184—185°. Литературные данные [5]: т. пл. 185°.

ВЫВОДЫ

1. При действии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты в хинолине на 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутан образуется 3-этокси-1-фенилбутадиен-1,3.
2. 3-Этокси-1-фенилбутадиен-1,3 под влиянием кислотных реагентов легко полимеризуется, образуя твердый полимер.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1948.
2. И. Н. Назаров и Ж. А. Красная, Докл. АН СССР **118**, 716 (1958).
3. L. Claisen, A. C. Ponder, Liebigs. Ann. Chem. **223**, 137 (1884).
4. M. L. Drake, P. Allen, Organic Syntheses, vol. 1, N. Y., 1941, p. 77.
5. H. Rupe, P. Schlochoff, Ber. 36, 4381 (1904).

Г. Н. КАРЦЕВ и Я. К. СЫРКИН

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нами измерены дипольные моменты семи кремнеорганических соединений гетеродинным методом при 25° в бензоле. Экстраполированные значения общей поляризации вычислены по формуле Гедестранда. В случае кремнеорганических соединений, как мы уже указывали в другой работе [1], известное значение имеет атомная поляризация; ею нельзя пренебречь, поскольку в некоторых случаях она достигает 15—20% от электронной поляризации. Это может привести к ошибке в дипольном моменте, особенно в случае малополярных молекул. Поэтому для измеренных соединений нами рассчитаны атомные поляризации по сопоставлению с известными $P_{ат}$ для ряда соединений кремния в предположении приблизительной аддитивности этой величины для соединений, сходных по структуре. Вместо экстраполированной величины электронной поляризации в расчете использовалась рефракция для желтой линии натрия, чтобы скомпенсировать в некоторой мере значения атомной поляризации, которые, вероятно, немного занижены. Полученные опытные и расчетные данные приведены в таблице, где указаны: общая поляризация, молекулярная рефракция, атомная поляризация и дипольный момент для каждого из измеренных соединений.

Таблица

№ соединения	Соединение	$P_{общ}$ в $см^3$	R_D в $см^3$	$P_{ат}$ в $см^3$	$\mu\times10^{18}$
I	$(CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$	67,9	58,8	9,1	0
II	$(C_2H_5)_3SiCH{=}CHSi(C_2H_5)_3$	94,4	85,7	8,7	0
III	$Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$	72,3	55,6	10—11	0,5—0,6
IV	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COCH_3$-*p*	313,9	64,6	7,0	3,41
V	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COCH_3$-*p*	289,5	69,2	7,4	3,20
VI	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2C_6H_5$	70,5	62,9	6,0	0,3
VII	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4Br$-*p*	162,0	62,2	6,5	2,12

Первые три соединения из приведенных в таблице представляют собой симметричные силановые производные этилена, где вращение вокруг центральной связи С=С заторможено. Для этих соединений возможны две вероятных конфигурации молекул, соответствующие максимальному взаимодействию π-электронов связи С=С, а именно транс- и цис-конфигурации. Измерения показали, что гексаметилдисилэтилен и гексаэтилдисилилэтилен имеют дипольный момент, равный нулю ($\mu=0$). Это указывает на то, что метил- и этилсилильные группы в этих соединениях находятся в транс-положении. Указанные соединения обладают большой атомной поляризацией, $P_{общ}-P_{эл}\approx9$ $см^3$. Транс-конфигурация этих соединений более вероятна по той причине, что при цис-положении указанные группы должны отталкиваться из-за больших размеров и слишком большого их сближения, которое принудительно осуществляется в случае сохранения валентных углов. Все другие положения, кроме цис- и транс-положений, мало вероятны для соединений с двойной связью. Третье соединение, $Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$, также должно было бы иметь транс-конфигурацию из-за стерических препятствий и сильного отталкивания в цис-положении (расстояние между центрами атомов хлора должно было бы составить 2Å, между тем сумма ковалентных радиусов этих атомов равна 1,98Å). Однако, если даже учесть, что атомная поляризация этой молекулы составляет $\sim$ 10—11 $см^3$, дипольный момент все же не меньше $\mu\approx0{,}5$—0,6. Возможно, что в связи С=С значительно понижена двоесвязность как за счет оттягивания электрона к атомам хлора групп — $SiCl_3$, так и за счет возможного участия в случае кремния $3d$ орбит (состояние Si^-). Если эти предположения верны, то возможно нарушение копланарности вокруг С=С-связи и неполная компенсация моментов связей С—Si и —$SiCl_3$. Поэтому возможно, что соединение (III) не имеет чисто копланарной транс-формы.

В соединении $(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COCH_3$-*p* (V) наблюдается уменьшение момента на 0,21 *D* по сравнению с соединением (IV). Аналогичный эффект мы наблюдали в случае паранитрофенильных и парабромфенильных производных [1]. Это объясняется, вероятно, альтернирующей полярностью [2] в цепи связей, наблюдаемой и в других органических соединениях кремния. Это же свойство проявляется и в соединении $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2C_6H_5$ (VI), которое имеет момент $\sim$ 0,3 *D*, т. е. несколько больший, чем момент аналогичного β-соединения ($\mu=0$), что тоже согласуется с предположением об альтернирующей полярности в этих соединениях. Следует отметить, что разница между α и β-производными составляет 0,55 *D*. Влияние атома кремния на заместители по мере их удаления быстро убывает. Соединение (VII) $(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4Br$-*p* интересно сравнить с аналогичным триэтилпроизводным ($\mu=2{,}08$ *D*); их дипольные моменты довольно близки.

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты семи кремнеорганических соединений.
2. Найдена транс-конфигурация гексаметилдисилилэтилена, гексаэтилдисилилэтилена и гексахлордисилилэтилена.
3. В соединениях $(CH_3)_3SiCH_2CH_6H_4COCH_3$-*p* и $(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COCH_3$-*p* обнаружено проявление альтернирующей полярности.
4. Влияние атома кремния на заместители убывает по мере удлинения углеводородной цепи.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Карцев, Я. К. Сыркин, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР **122**, 99 (1958).
2. K. Fajans, Chem. and Engng. News **27**, 900 (1949).

Н. А. ШИШАКОВ, УСЕН АСАНОВ и Н. К. АНДРУЩЕНКО

ПРОСТОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ДВУОКИСИ ПЛАТИНЫ

Исследование платины и ее окисей представляет интерес не только с каталитической точки зрения. Было показано [1], что на платине особенно отчетливо обнаруживаются кислородные слои, способные медленно улетучиваться в вакууме и вновь медленно образовываться при увеличении давления кислорода, что делает ее выгодным объектом для исследования поверхностных явлений на металлах. Двуокись платины интересна еще и в том отношении, что она, подобно монтмориллонитовым минералам, оказывается неспособной к образованию трехмерной решетки и обнаруживает при электронографическом исследовании только *hk*0-отражения.

Ввиду безуспешности попыток получения двуокиси путем обезвоживания гидратов окиси платины, обычным методом за последние 25 лет сделался метод непосредственного окисления платиновой черни кислородом при высоких давлениях. Отмечалось [2], что во всех таких случаях получается смесь разных продуктов, вследствие чего и структура двуокиси платины долго оставалась неразгаданной. Только путем катодного распыления платины в атмосфере кислорода удавалось получать настолько чистый продукт, что изучение структуры сделалось возможным. Было показано [1], что двуокись платины образует хорошо выраженные двухмерные слои с константой гексагональной сетки $a=3{,}10$ Å и что слои получаются в результате конденсации молекул состава PtO_2, возникающих при столкновении летящих атомов платины с молекулами кислорода.

Возможность такой реакции в газовой фазе подтверждается следующими соображениями. Известно, что кислородная молекула, обладающая энергией связи 118 *ккал/М*, способна к захвату электронов. Присоединение первого электрона понижает энергию связи примерно до 90 *ккал/М*, а присоединение второго — до 50 *ккал/М* [3]. Этой остающейся энергии связи оказывается уже недостаточно для того, чтобы удержать вместе два однозарядных иона кислорода, а поэтому каждый из них присоединяет еще по одному электрону, переходя при этом в устойчивый двухзарядный ион O^{2-}. С другой стороны, для атома платины характерна его способность отдавать четыре электрона. Поэтому можно было предполагать, что реакция в газовой фазе будет происходить и при отсутствии активных кислородных частиц, которые могли бы образовываться при тлеющем разряде.

Фиг. 2

Для реализации такого опыта платиновая спираль накаливалась током до красного каления в колбе, где поддерживалось давление кислорода ~ 0,1 *мм* рт. ст. При этом на стенках колбы происходило образование черного налета. Рентгенографическое и электронографическое исследования подтвердили наше предположение (фиг. 1 и таблица). По этим данным была построена кривая радиального распределения (фиг. 2), она также подтверждает справедливость наших прежних соображений о структуре этого

продукта, в том числе и о наличии третьего измерения (ось $c = 4{,}8$ Å), хотя бы и в зародышевом состоянии. Поэтому в силе остаются и наши прежние предположения о том, что росту кристаллов в третьем измерении мешают адсорбированные платинокислородными листочками кислородные слои.

Таблица

Результаты обработки электронограммы от двуокиси платины

Интенсивности отражений	Межплоскостные расстояния	Индексы отражений	Периоды решетки в Å		Интенсивности отражений	Межплоскостные расстояния	Индексы отражений	Периоды решетки в Å	
			a	*c*				*a*	*c*
100	2,69	100	3,11		25	0,74	310	3,10	
25	2,35	101		4,8	10	0,67	400	3,09	
100	1,55	110	3,10		12	0,61	320	3,08	
25	1,48	111		4,9	12	0,58	410	3,08	
50	1,34	200	3,10		6	0,52	330	3,11	
50	1,02	210	3,11		6	0,50	420	3,09	
50	0,89	300	3,10		6	0,48	510	3,08	
25	0,78	220	3,11		2	0,44	600	3,09	

Примечание. Все $hk0$-отражения одинаково резкие; медленного спадания интенсивности отражений в сторону возрастания углов практически не заметно; hkl-отражения слегка расширены; кроме всех этих отражений наблюдаются две широкие длинные дуги с азимутом $\sim 50°$, принадлежащие плоскостям (111) металлической платины, присутствующей в очень малом количестве.

Восстановление полученного продукта водородом при 400° привело к формуле $PtO_{2,98}$. Избыток кислорода можно считать признаком адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Молекулы PtO_2 легко образуются при столкновении летящих атомов платины со свободными молекулами кислорода и, конденсируясь на стенках стеклянного сосуда, имеющих комнатную температуру, легко образуют известную гексагональную решетку этого соединения.

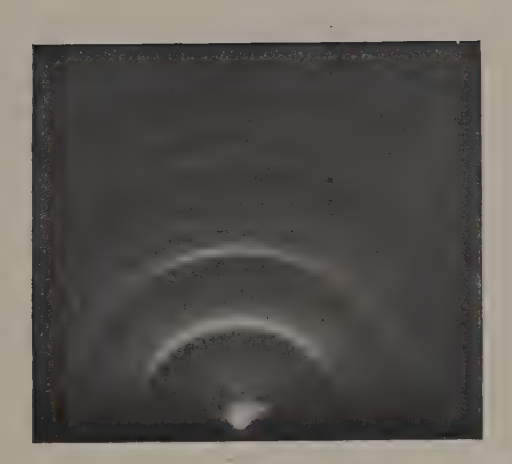
2. При давлении кислорода порядка 10^{-1} *мм* рт. ст., в колбе емкостью ~ 200 *см*^{3} получается в осадке ничтожное количество непрореагировавшего металла.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шишаков, В. В. Андреева и Н. К. Андрущенко. Строение и механизм образования окисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, М., 1959.
2. Laffite, Grandam, Compt rend. **200**, 456 (1935); A. Baroni, Atti. Linc. (6), **21**, 756 (1935); R. H. Busch, Z. Naturforsch. **5b**, 130 (1950); R. H. Busch, E. E. Galloni, J. Raskovan, A. E. Cairo, Anais de Acad. Brasil de Scienc., **24**, 185 (1952); G. I. Finch, C. A. Murison, N. Stuart, G. P. Thompson, Proc. Roy. Soc. **141A**, 414 (1933); O. Goche, Bull. classe sci. **37**, 393 (1951).
3. В. И. Касаточкин, Ж. физ. химии **9**, 932 (1937); Докл. АН СССР **47**, 199 (1945); И. А. Казарновский, Докл. АН СССР **59**, 67 (1948).



Фиг. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О НОВОМ СЛУЧАЕ ЗАМЫКАНИЯ 5α-, 6α-ОКИСНОГО ЦИКЛА В РЯДУ АНДРОСТАНА

Глубокоуважаемый редактор!

Занимаясь синтезом аналогов кортикостероидов, мы встретились с интересным случаем необычного замыкания 5α-, 6α-окисного цикла, наблюдающегося при действии магнийбромвинила на 3,6-диацетатандростантриол-3β-, 5β-, 6α-она-17 (I) [1] (5, 6-трансдиол) в тетрагидрофуране [2]. Образующаяся при этом α-окись (II) не дала депрессии температуры плавления с заведомым образцом [3].

Ожидаемый 17-виниландростантетрол-3β, 5β, 6α, 17β (IV), при этом не выделен. Интересно, что диацетат триола (V) с цис-конфигурацией гидроксилов у C_{-5} и C_{-6} [4] не образует в этих условиях 5, 6-окиси. В этом случае главным продуктом реакции является вещество с т. пл. 188—189°, отвечающее по анализу 3,6-диацетату-17α-винил-

(I) $\xrightarrow[-25°]{CH_2{=}CHMgBr}$ (II) $\xleftarrow{CH_3CO_3H}$ (III); (IV)

андростантетрола-3β, 5α, 6α, 17β (VI). Проба смешения его с 5β, 6β-окисью (VII) [3] с т. пл. 186°, эпимерной по C_5 и C_6 окиси (II), расплавилась при 150°. В некоторых опытах наблюдалось образование 17 α-винилового производного со свободными 3 β- и 6α-оксигруппами.

При действии на ацетат дегидроэпиандростерона (III) магнийбромвинила образуется с выходом 70% 17-винил-Δ^5-андростендиол-3 β, 17 β (VIII) с т. пл. 182—183°, полученный ранее иным путем [5]. α-Окись (II) в этих условиях в реакцию Нормана не вступает.

А. А. Ахрем и И. Г. Завельская

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ehrenstein, J. Organ. Chem. 5, 544 (1940).
2. H. Normant, Compt. rend. 239, 1510 (1954).
3. M. Ehrenstein, J. Organ Chem. 6, 626 (1941).
4. Н. Д. Зелинский и М. И. Ушаков, Ж. общ. химии 9, 69 (1939).
5. A. Serini et al., Ber. 71, 1024 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 2

ХРОНИКА

СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР 15—16 ОКТЯБРЯ 1959 г.

В связи с 60-летием президента Академии наук СССР, директора Института элементоорганических соединений академика Александра Николаевича Несмеянова 15—16 октября 1959 г. в Москве была проведена сессия Отделения химических наук совместно с Ученым советом Института элементоорганических соединений.

Заседание сессии, происходившей в Институте органической химии, открыл акад. М. М. Шемякин, тепло приветствовавший акад. А. Н. Несмеянова и охарактеризовавший его деятельность как руководителя крупнейшей в Советском Союзе химической школы. Председательствующий отметил широкий диапазон научных интересов А. Н. Несмеянова, начиная с его блестящих исследований в области теории органической химии и тонких синтезов на основе β-хлорвинилкетонов, вплоть до работ, приведших к многотоннажным высокомолекулярным соединениям, которые в настоящее время уже находят себе практическое применение.

Затем слово было предоставлено акад. А. Н. Несмеянову. Свое сообщение А. Н. Несмеянов посвятил тому разделу своих работ, который касается синтеза и изучения свойств диарилгалогенониевых и триарилоксониевых соединений. Эта область исследований, усиленно разрабатываемая Александром Николаевичем в последнее время, перекликается с первыми работами его по разложению двойных диазониевых солей с йодной ртутью, термическое разложение которых привело к диарилйодониевым солям. Термическое же разложение двойной соли бромистого арилдиазония с бромной ртутью, как показано в последнее время, дает диарилбромониевые соли. Работам в области диарилгалогенониевых и триарилоксониевых солей предшествовали исследования в области изучения механизма разложения арилдиазониевых и диарилйодониевых солей. В результате этих исследований было найдено, что арилдиазониевые и диарилйодониевые соли в зависимости от природы аниона могут распадаться не только гомолитически, но и гетеролитически. Гетеролитически с образованием арилкатиона распадаются борофториды арилдиазониев и диарилйодониев. Арилированием бромбензола, хлорбензола и дифенилоксида арилкатионом, образующимся при разложении борофторидов арилдиазониев, были впервые получены не известные до того диарилбромониевые, диарилхлорониевые и триарилоксониевые соли. Широко изучены свойства и реакции этих интереснейших соединений. Показано, что стабильность этих соединений зависит от природы аниона. Найдено, что вновь открытые диарилгалогенониевые соли распадаются и способны арилировать как по гетеролитическому механизму (арилирование анионов солей, аминов), так и по гомолитическому механизму (арилирование металлов). Неожиданно высокой устойчивостью отличаются триарилоксониевые соли, разлагающиеся лишь при высоких температурах и не склонные к реакциям арилирования. Реакции нитрования трифенилоксониевых и диарилгалогенониевых солей показывают, что дифенилоксониевая группа является ориентантом 1-го рода, в то время как арилгалогенониевая группа ориентирует электрофильную атаку как в мета-, так и в пара-положение.

О методах синтеза элементоорганических соединений, разработанных школой А. Н. Несмеянова, сделала сообщение член-корр. АН СССР Р. Х. Фрейдлина. Она рассказала о создании разнообразных методов синтеза — «химических путей сообщения», которое А. Н. Несмеянов считает одной из важнейших задач химии элементоорганических соединений. В результате многолетних исследований школы А. Н. Несмеянова были разработаны пути взаимных переходов органических соединений большого числа элементов почти всех групп периодической системы. Разработка методов синтеза в работах А. Н. Несмеянова тесно связана с исследованием механизма реакций. А. Н Несмеяновым широко использованы в синтезе различные механизмы разрыва химических связей в молекуле. Так, разработанный А. Н. Несмеяновым «ониевый» метод синтеза позволяет использовать как гомолитический (синтезы металлоорганических соединений), так и гетеролитический (синтез диарилгалогенониевых, триарилоксониевых соединений и других) тип распада ониевых соединений. Различные механизмы обменных реакций элементоорганических соединений с веществами электрофильного, нуклеофильного и радикального типа широко использованы для синтеза новых элементоорганических соединений. А. Н. Несмеянов не замыкается в узкие рамки

частных вопросов синтеза. Синтетические задачи, решаемые А. Н. Несмеяновым, диктовались, во-первых, практикой социалистического строительства. С другой стороны, при выборе этих задач А. Н. Несмеянов руководствуется глубоким изучением зависимости между строением атома и его способностью образовывать элементоорганическое соединение.

В своем докладе «Диазосинтез металлоорганических соединений» доктор хим. наук Л. Г. Макарова рассказала о том важном вкладе в науку, каким явилось создание А. Н. Несмеяновым в 1929 г. универсального метода синтеза ароматических металлоорганических соединений — метода двойных диазониевых солей, или диазометода, состоящего в разложении двойных солей арилдиазониев с галогенидами металлов действием восстановителя. Разработанный сначала на примере ртутноорганических соединений, диазометод позволил получить эти соединения с самыми разнообразными заместителями в ароматическом ядре, он был распространен также на синтез ртутноорганических соединений гетероциклического, а в последнее время алициклического и жирного ряда. Диазометод был далее разработан для синтеза ароматических соединений других металлов — сурьмы, мышьяка, висмута, таллия, олова, германия, свинца, а также селена. Были показаны широкие возможности, открываемые диазометодом для получения разнообразных типов металлоорганических соединений. Созданная диазометодом широкая возможность синтеза разнообразных групп ртутноорганических соединений, которые среди металлоорганических соединений являются ключевыми, позволила использовать эти соединения для получения ранее не известных типов ароматических соединений цинка, олова, алюминия, таллия, свинца, германия. В школе А. Н. Несмеянова широко разработаны разнообразные варианты диазометода синтеза металлоорганических соединений, что дает возможность выбрать наилучший путь диазосинтеза органического соединения того или иного металла.

Работы по диазометоду вызвали ряд работ, посвященных выяснению механизма его течения. А. Н. Несмеяновым и докладчиком было показано, что диазониевые, а также другие ониевые соединения могут распадаться как гомолитически, так и гетеролитически с образованием арилкатионов. Впервые осуществленный гетеролитический распад арилдиазониевых солей был широко применен в синтетических целях. Доказано, что присутствие металлов превращает гетеролитический распад диазониевых солей в гомолитический, что заставляет предполагать, что и синтез металлоорганических соединений диазометодом также происходит гомолитически.

Член-корр. АН СССР О. А. Реутов в своем докладе «Стереохимия реакцией электрофильного и гомолитического замещения у насыщенного и этиленового атома углерода» рассказал о результатах исследований, проведенных двумя группами учеников А. Н. Несмеянова: доктора хим. наук А. Е Борисова и сотрудников в ИНЭОС и докладчика и его сотрудников в МГУ. В результате изучения многочисленных взаимных превращений β-хлорвинильных и изопропенильных цис- и транс-металлоорганических соединений ртути, сурьмы, олова, таллия и свинца было показано, что эти превращения происходят с сохранением стереохимической конфигурации. Это позволило А. Н. Несмеянову и А. Е. Борисову высказать правило о сохранении геометрической конфигурации при электрофильных и гомолитических реакциях замещения у олефинового атома углерода. Это правило получило затем прямое подтверждение при изучении электрофильных и гомолитических реакций изотопного обмена для хлорвинильных соединений ртути. Изучен механизм электрофильных реакций замещения у насыщенного атома углерода. В результате исследования стереохимии и кинетики реакций симметризации ртутноорганических солей и реакции обратной симметризации, а также реакций изотопного обмена ртутноорганических солей с галоидной ртутью выведено S_E-2 правило о сохранении стереохимической конфигурации при бимолекулярных реакциях электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. На основании изучения гомолитической реакции изотопного обмена ртутноорганических солей с металлической ртутью сделан вывод о сохранении конфигурации и при гомолитических реакциях у насыщенного атома углерода.

Последнее сообщение на заседании 15 октября сделала канд. хим. наук Э. Г. Перевалова от своего имени, Н. А. Волькенау, Н. С. Кочетковой и В. А. Сазоновой об исследованиях в области ферроцена, проводимых под руководством А. Н. Несмеянова. Химические свойства своеобразной системы ферроцена широко и всесторонне изучаются Александром Николаевичем с сотрудниками. Широко исследованы многочисленные реакции замещения атомов водорода в ферроцене, доказавшие его ароматический характер, показано, что ферроцен легко вступает в реакции электрофильного и гомолитического замещения. Изучено меркурирование, металлирование литий- и натрийалкилами, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу, сульфирование и арилирование ферроцена, а также полученных замещенных ферроценов. Путем дальнейших превращений полученных замещенных ферроценов синтезировано большое количество разнообразных производных ферроцена: алкилферроцены, карбоновые и борные кислоты ферроцена, оксиферроцены, селеновые производные ферроцена, ферроцениламин, азоферроцен, галоидферроцены, диферроценил. Было прослежено влияние заместителей на реакционную способность ферроценового ядра. Оказалось, что влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей аналогично влиянию тех заместителей на реакционную способность бензола. Эта аналогия с бензолом подтверждена изучением констант основности ферроцениламина, ферроцениланилинов и константы диссоциации ферроценилфенола. Изучение констант диссоциации ферро-

ценкарбоновых и замещенных ферроценкарбоновых кислот показало наличие ранее не известного явления передачи сопряжения через атом металла.

Заседание 16 октября открыл акад. М. И. Кабачник докладом «Двойственная реакционная способность и таутомерия». В этом интересном сообщении докладчик показал, что на основании систематически проведенных экспериментальных исследований А. Н. Несмеяновым была внесена ясность в важный раздел теоретической органической химии, касающийся чрезвычайно запутанного вопроса о двойственной реакционной способности органических соединений и таутомерии. Работами А. Н. Несмеянова было показано, что двойственная реакционная способность и таутомерия — два совершенно различных явления. Таутомерия — это равновесие изомеров; оно может явиться причиной двойственной реакционной способности, но последняя может возникнуть также по иным, более общим причинам, связанным с сопряжением. Основываясь на изучении свойств квазикомплексных соединений, А. Н. Несмеянов выдвинул представление о сопряжении простых и кратных связей, распространенное затем и на объяснение двойственной реакционной способности металлических производных таутомерных систем. Было показано, что сопряжение простых связей представляет собой весьма общее явление в органической химии. Еще в 1950 г. А. Н. Несмеяновым на этой основе был с новой точки зрения пересмотрен обширный материал органической химии и прослежено проявление сопряжения в разнообразных реакциях органических веществ. А. Н. Несмеяновым и М. И. Кабачником была сформулирована ныне весьма распространенная систематика сопряжений (π-π, π-σ, σ-σ, p-π, p-σ, p-p-сопряжения). Представление о сопряжении простых связей позволило А. Н. Несмеянову предсказать и затем найти ряд совершенно новых направлений реакций, среди них такие, в которых вещество имитирует реакционную способность своего несуществующего таутомера, образуя ряд его производных. По предложению А. Н Несмеянова реакции этого типа обозначаются как протекающие «с перенесением реакционного центра». Тем самым была найдена общая причина двойственной реакционной способности, не зависимая от таутомерии. Разработаны основные принципы таутомерии, найденные в кислотно-основных свойствах таутомеров. Для наиболее важного случая — прототропии — таутомерное равновесие подчиняется законам кислотноосновного, протолитического равновесия, общие закономерности которого сформулированы М. И. Кабачником. Само явление таутомерии возникает как следствие двойственной реакционной способности «общего иона». Разработаны новые методы исследования, один из которых основан на стереоспецифичности реакций геометрических изомеров. В лаборатории М И. Кабачника показано, что в случае «псевдомеров» двойственная реакционная способность возникает только по механизму перенесения реакционного центра. По мнению М. И. Кабачника, проблема таутомерии и двойственной реакционной способности — это не только теоретическая проблема химии, но также проблема важных в практическом отношении разделов химии — органических красителей, полимеров, лекарственных веществ и одна из проблем многих важнейших биологических структур.

Об итогах изучения реакции теломеризации этилена и полимеров в ИНЭОС АН СССР доложил В. Н. Кост. В последние годы А. Н. Несмеяновым с сотрудниками широко изучаются реакции теломеризации — контролируемой полимеризации, приводящей к веществам со «средним» молекулярным весом, промежуточными между полимерами и мономерами. Широко была изучена уже известная реакция теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом и хлороформом, приведшая к ряду не известных ранее α,α,α-трихлор- и $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$-тетрахлоралканов, которые явились исходными веществами для синтеза разнообразных соединений. Разработан простой способ получения ω-аминокарбоновых кислот, легший в основу промышленного синтеза ω-аминоэнантовой и ω-аминопеларгоновой кислот, поликонденсация которых дала новые полиамидные волокна «энант» и «пеларгон», имеющие ряд преимуществ перед капроном. Разработан простой путь синтеза α-аминокислот, а также высших дикарбоновых и оксикарбоновых кислот, представляющих интерес для промышленности душистых веществ В ходе этих работ проведены исследования, представляющие общий интерес для органической химии. В заключение были продемонстрированы волокна «энант», а также изделия из этого волокна.

Е. Ц. Чуковская доложила о реакции теломеризации олефинов с силанами, изучаемой под руководством А. Н. Несмеянова. Осуществлена термическая теломеризация олефинов с силанами, содержащими Si — H-связь, а также теломеризация в присутствии широкого круга катализаторов, что привело к простому и удобному способу получения ранее труднодоступных диалкилдихлорсиланов, а также алкилтрихлорсиланов. На основе этих реакций может быть осуществлен синтез различных термостойких полимеров.

О «Синтезе и свойствах алкоксипроизводных титана» сделала сообщение канд. хим. наук О. В. Ногина. В области химии переходных элементов под руководством А. Н. Несмеянова ведутся работы по алкоксипроизводным титана. В этой области разработаны методы синтеза разных классов производных четырехвалентного титана, изучены пути их взаимных переходов. Из тетраалкоксититанатов получены производные трехвалентного титана, из которых в свою очередь получены до сих пор не известные мономерные диалкоксититаноксиды — соединения, имеющие редкую в химии металлоорганических соединений π-связь между переходным элементом и кислородом. Продукты присоединения к ним кремневых и титановых эфиров являются «кирпичиками»,

из которых строятся гетероцепные полимеры. Ряд полученных соединений обладает ценными практическими свойствами. При изучении алкоксипроизводных титана наблюдено новое интересное физическое явление дезагрегации ассоциированных алкоксипроизводных титана со временем.

Доктор хим. наук Н. К. Кочетков рассказал о синтезе на основе β-хлорвинилкетонов. Эти вещества получаются очень простым путем из ацетилена и хлористых ацилов и вследствие своей высокой и разнообразной реакционной способности явились узловыми соединениями в области органического синтеза в алифатическом, ароматическом и особенно гетероциклическом ряду. Синтез алифатических соединений основан на обмене атома хлора в β-хлорвинилкетонах на другие группировки. Применение в алициклическом ряду вытекает из того, что β-хлорвинилкетоны являются активными диенофилами. Конденсация β-хлорвинилкетонов с соединениями типа ацетоуксусного эфира приводит к замещенным салициловым кислотам. На основе β-хлорвинилкетонов разработан метод синтеза алкилнафталинов. Наиболее разнообразное применение β-хлорвинилкетоны нашли в синтезе гетероциклических соединений. Получены пятичленные гетероциклы: производные пиразола и изоксазола. Из шестичленных гетероциклов получены производные пиридина. Этим далеко не ограничиваются те возможности, которые открывают β-хлорвинилкетоны в органическом синтезе. Некоторые из полученных соединений являются исходными веществами для синтеза фармакологически активных препаратов.

Кандидат хим. наук М. И. Рыбинская сообщила о синтезе гетероциклов с ониевым гетероатомом на основе β-хлорвинилкетонов. Исходя из β-хлорвинилкетонов, разными путями были получены соли бензо- и нафтопирилия и флавилия, среди них один природный — антоцианидин. Особый интерес представляют синтезы на основе β-хлорвинилкетонов гетероциклических соединений, содержащих аммонийный азот в цикле. Докладчик рассказала об осуществленных ею замыканиях циклов с участием β-хлорвинилкетонов и их производных, приводящих к синтезу замещенных солей дегидрохинолизиния и не известных ранее 1-аза- и 1,9-диазааналогов дегидрохинолизиния.

В своем кратком заключительном слове акад. А. Н. Несмеянов поблагодарил докладчиков за сделанные сообщения.

Л. Г. Макарова

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Поправка

На стр. 319 подпись к фиг. 1 следует читать так:

Каталитическая активность уксуснокислых солей кадмия, магния и цинка:

1 — 27% кадмийацетата; *1'* — 21% цинкацетата; *2* — 18% кадмийацетата; *2'* — 14,3% цинкацетата; *3* — 10,3% кадмийацетата; *3'* — 8% уксуснокислого цинка; *4* — 11,4% магниевой соли



Цена 15 руб.